Zur

Kenntnis der Einwirkung

von

Ferrisulfat und Ferriacetat

auf

Jodkalium und Jodwasserstoff.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Rudolf Rohrer

aus Mergentheim.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1894.

Zur

Kenntnis der Einwirkung

von

Ferrisulfat und Ferriacetat

auf

Jodkalium und Jodwasserstoff.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Rudolf Rohrer

aus Mergentheim.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1894.

Von der Fakultät angenommen am 1. Mai 1894.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. *Karl Seubert* im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Ich nehme mit Freuden Gelegenheit, an dieser Stelle Professor Dr. *Seubert* meinen innigsten Dank auszudrücken für die vielseitige Unterstützung, die er mir bei diesen Untersuchungen zu Teil werden liess.

Auch meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. *Lothar von Meyer* sage ich herzlichen Dank für das mir im Verlaufe meiner Studien entgegengebrachte freundliche Wohlwollen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0062

Einleitung.

Die Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff wurde in letzter Zeit von Karl Seubert und A. Dorrer[1]) einer ausführlicheren Untersuchung unterworfen und dabei namentlich die Abhängigkeit der Reaktion von Zeit, Masse der aufeinander wirkenden Stoffe, Verdünnung und Temperatur festgestellt.

Auf Anregung des Herrn Professor Seubert unternahm ich es, die Untersuchung auf andere Ferrisalze als das Chlorid auszudehnen; verschiedene im Laufe der Arbeit auftretende Nebenfragen liessen mich dieselbe auf das Sulfat und das Acetat beschränken.

---

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **5**, 339, 411 und A. Dorrer, Inaug. Dissert., Tübingen 1893.

Ueber die Einwirkung von Ferrisulfat auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff.

Die Einwirkung von Ferrisulfat auf Kaliumjodid in neutraler Lösung.

Es wurden $^1/_{10}$ normale Lösungen der beiden Stoffe dargestellt, entsprechend der Gleichung[1]):

$$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + KJ = FeSO_4 + K\left(\frac{SO_4}{2}\right) + J.$$

$^1/_{10}$ Normal-Ferrisulfatlösung,

19,961 g Ferrisulfat im Liter oder 0,019 961 g im ccm enthaltend, wurde dargestellt durch Auflösen der erforderlichen Menge Eisen in Form von Eisenhydroxyd in der berechneten Menge Schwefelsäure. 70 g sublimiertes wasserfreies Eisenchlorid (von Kahlbaum in Berlin) wurden in 2 Liter Wasser gelöst und die filtrierte Lösung analysiert:

20 ccm dieser Lösung wurden mit Ammoniak gefällt, ausgewaschen, geglüht und das Eisenoxyd gewogen. 20 ccm lieferten 0,369 g Fe_2O_3 = 0,25 836 g Fe. 2 Liter $^1/_{10}$ n-Ferrisulfat erfordern

$$\frac{Fe \times 2}{10} = \frac{55\,.\,88 \times 2}{10} = 11{,}176 \text{ g Fe},$$

also 0,25 836 : 20 ccm = 11,176 : x = 865,15 ccm der obigen Eisenchloridlösung.

Für die Schwefelsäure berechnen sich:

$$\frac{Fe \times 2}{10} = \frac{H_2SO_4 \times 3}{10} \text{ oder } \frac{97\,.\,82 \times 3}{10} = 29{,}346 \text{ g } H_2SO_4.$$

---

1) Der Gleichförmigkeit halber wurde auch hier die Normallösung auf je 1 Atom Eisen bezogen, die Doppelformel also halbiert.

Von Normal-Schwefelsäure sind demnach erforderlich nach dem Ansatze 0,04891 : 1 ccm = 29 . 346 : x = 600 ccm.

865,15 ccm obiger Eisenchloridlösung wurden mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach häufigem Dekantieren mit heissem destilliertem Wasser auf ein Filter gebracht und solange ausgewaschen, bis er völlig chlorfrei war.

Der Niederschlag wurde hierauf vom Filter genommen, mit 600 ccm Normal-Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur harzigen Konsistenz eingedampft, erkalten lassen und das Ganze mit kaltem destilliertem Wasser auf ein Volumen von 1850 ccm gebracht.

Von dieser Lösung wurden zum Zweck der Einstellung auf $^1/_{10}$ Normal-Lösung 20 ccm analysiert und zwar durch Fällen mit Ammoniak und Wägen als Eisenoxyd der Eisengehalt, durch Fällen des Filtrates mit Chlorbaryum als schwefelsaures Baryum der Schwefelsäuregehalt bestimmt.

Gefunden wurden 0,171 g Fe_2O_3 = 0,11973 g Fe in 20 ccm oder 0,0059665 g Fe in 1 ccm.

Herr Professor Seubert führte eine Kontrollbestimmung aus und fand 0,006001 g Fe in 1 ccm, somit eine Differenz von 0,000035 g. Es wurde daher als Mittel 0,0060 g angenommen.

Schwefelsaures Baryum wurde von uns beiden übereinstimmend 0,7418 g gefunden = 0,3051 g SO_4 = 0,015255 g SO_4 in 1 ccm Ferrisulfatlösung.

Dagegen verlangt nach dem Ansatz

$$55{,}88 : 143{,}73 = 0{,}0060 \text{ g} : x$$

der gefundene Eisengehalt 0,015431 g Schwefelsäure in 1 ccm, mithin Differenz 0,000176 g SO_4. Es wurde daher auf je 1 ccm der Lösung 0,000176 g SO_4 in Form von Normal-Schwefelsäure zugegeben.

Ferner waren auf Grund der Eisenbestimmung 1800 ccm auf 1932,71 ccm zu verdünnen:

$$\frac{1800 \times 0{,}006}{0{,}005588} = 1932{,}71 \text{ ccm.}$$

Zur Bestätigung wurden 10 ccm $^1/_{10}$ n-Ferrisulfatlösung mit 3 g Kaliumjodid und 20 ccm n-Schwefelsäure versetzt, auf 100 ccm verdünnt und nach einer Stunde das freigewordene Jod titriert. Verbraucht wurden hierzu 10,00 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung, entsprechend 0,05588 g Eisen, die Lösung war also in der That $^1/_{10}$ normal.

$^1/_{10}$ Normal-Kaliumjodidlösung.

Das verwendete Kaliumjodid, von Kahlbaum in Berlin bezogen, war rein und frei von jodsaurem Salz. 16,557 g des zerriebenen und über Schwefelsäure getrockneten Salzes wurden auf 1000 ccm Lösung gebracht.

$^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung.

Die zur Titration des Jodes verwendete $^1/_{10}$ Normallösung wurde aus 24,762 g reinem, zweimal umkrystallisiertem Natriumthiosulfat zu 1000 ccm Lösung dargestellt.

Der Gehalt derselben wurde mittelst sublimiertem Jod kontrolliert; 0,3078 g Jod, mit Hilfe von 1 g Kaliumjodid gelöst, erforderten zur Bindung 24,32 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfat, entsprechend 0,30775 g Jod.

Verwendet wurden	0,30780 g	Jod
gefunden	0,30775 „	„
Differenz	0,00005 „	„

Die Lösung konnte somit als richtig gelten.

Stärkelösung.

Die als Indikator dienende Stärkelösung wurde stets in der Weise dargestellt, dass 2 g Weizenstärke mit etwa 80 bis 100 ccm kaltem Wasser angerieben, in 900 ccm kochendes Wasser eingetragen und 5 bis 10 Minuten zum Sieden erhitzt wurden. Die filtrierte Lösung wurde nur vollständig klar in Verwendung genommen.

Die Ausführung der Versuche

geschah wie bei den Versuchen von Seubert und Dorrer in der Weise, dass die zur Wechselwirkung bestimmten Mengen beider Stoffe in mit Glasstöpsel versehene Flaschen gebracht wurden, so dass die Flüssigkeit sie annähernd erfüllte; bei längerer Dauer der Versuche wurden die Glasstöpsel zur Sicherheit mit Paraffin übergossen.

Bei sämtlichen Versuchsreihen wurden die einzelne Versuche sehr annähernd in konstanter Temperatur erhalten, indem man durch ein Wasserbad das Wasserleitungswasser ohne Unterbrechung fliessen liess. Zu sämtlichen Messungen wurden stets zuverlässige Büretten verwendet; die Ablesungen mit Hilfe einer Lupe bewerkstelligt. Die Bestimmung des bei der Reaktion frei gewordenen Jodes geschah

durch Zusatz von $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung zu der mit Stärkelösung versetzten Flüssigkeit, bis zur Entfärbung. Die überschüssig zugesetzte $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung wurde mit $^1/_{100}$ n-Jodlösung zurücktitriert.

Diese Art der Jodbestimmung kann jedoch, wie schon Seubert und Dorrer erwähnen, in manchen Fällen nicht in Anwendung gebracht werden, nämlich:

a) Wenn im Verlauf der Reaktion Jod in krystallinischer Form sich ausscheidet, denn festes Jod setzt sich mit Natriumthiosulfat selbst bei Gegenwart eines Ueberschusses an letzterem nur langsam um.

b) Wenn die Konzentration sehr stark ist, so geht während der Titration die Einwirkung weiter, wodurch die Resultate zu hoch ausfallen.

c) Wenn ein Ueberschuss von Ferrisulfat auf Kaliumjodid einwirkt, so tritt das nach der Gleichung

$$2Na_2S_2O_3 + 2J = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

sich bildende Natriumjodid mit dem überschüssigen Eisenoxydsalz in Reaktion, wodurch das Ergebnis zu hoch gefunden wird.

Zur Vermeidung dieser Uebelstände wurde wie bei den entsprechenden Versuchen mit Eisenchlorid die Ausschüttelung mit Schwefelkohlenstoff gewählt; Versuche mit längerer Dauer, bei denen der Endzustand angenommen werden konnte, ergaben bei der Ausschüttelung mit Schwefelkohlenstoff die gleichen Resultate wie bei der direkten Titration. Hinsichtlich der Berechnung und Darstellung der Versuchsergebnisse sei auf die betreffenden Angaben von Seubert und Dorrer[1]) verwiesen, da sich das hier angewendete Verfahren eng an das bei den Versuchen mit Eisenchlorid befolgte anschliesst.

So wurde auch hier angenommen, dass der theoretisch vollständige Verlauf der Reaktion entsprechend der Gleichung

$$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}\dot{R}_3 + \dot{M}J = \overset{\cdot\cdot}{Fe}\dot{R}_2 + \dot{M}\dot{R} + J$$

erfolge, im vorliegenden Falle also

$$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + KJ = FeSO_4 + K\left(\frac{SO_4}{2}\right) + J$$

und entsprechend für Jodwasserstoff.

---

1) Zeitschr. anorg. Chem. **5**, 341 u. ff.

Die so von 1 Atom dreiwertigem Eisen im günstigsten Falle in Freiheit gesetzte Menge von 1 Atom Jod oder die aus einer Molekel Jodid, MJ, höchstens zu erhaltende gleiche Menge von freiem Jod wurde = 100 gesetzt und die in den einzelnen Versuchen wirklich erhaltenen Jodmengen in Prozenten dieser Grösse ausgedrückt.

Die Konzentration war, wo nicht ausdrücklich anders angegeben, $^1/_{100}$ normal, d. h. es wirkten die betreffenden Stoffe, ausgedrückt in mg-Aequivalenten, bezw. mg-Molekeln, in 100 ccm Gesamtvolum der Lösung aufeinander ein.

Der Einfluss der Zeit und der Masse auf den Verlauf der Reaktion.

Um den Einfluss der Zeit auf den Verlauf der Reaktion kennen zu lernen, wurden je

$$x \text{ Mol. } Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + y \text{ Mol.KJ},$$

ausgedrückt in Milligrammen, in 100 ccm Gesamtvolum zusammengebracht, also in $^1/_{100}$ normaler Lösung. Zu diesem Zwecke wurden für je 1 Aequivalent $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$, bezw. KJ, 10 ccm der $^1/_{10}$ normalen Lösung abgemessen und das Ganze durch Zusatz von Wasser auf 100 ccm gebracht.

Sämtliche Messungen geschahen mittelst genauer Büretten.

Der Einfluss der Zeit auf den Verlauf der Reaktion wurde in verschiedenen Verhältnissen der einwirkenden Massen untersucht.

In Wechselwirkung wurden gebracht:

$$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + xKJ = FeSO_4 + K\left(\frac{SO_4}{2}\right) + (x-1)KJ + J,$$

wobei x den Wert 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30, 40 und 50 hatte.

Die Ergebnisse sind in folgenden Tabellen kurz wiedergegeben:

1 Aequivalent Ferrisulfat mit wechselnden Aequivalenten Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum:

$$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + xKJ, \text{ Volum 100 ccm.}$$

Es kamen folgende Versuchsreihen zur Ausführung:

I) 10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ + 80 ccm H_2O

II) 10 „ „ „ + 20 „ „ „ + 70 „ „

III)	10	ccm	$^1/_{10}$ n-$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$	+	30	ccm	$^1/_{10}$ n-KJ	+	60	ccm	H_2O
IV)	10	„	„ „	+	40	„	„ „	+	50	„	„
V)	10	„	„ „	+	50	„	„ „	+	40	„	„
VI)	10	„	„ „	+	60	„	„ „	+	30	„	„
VII)	10	„	„ „	+	70	„	„ „	+	20	„	„
VIII)	10	„	„ „	+	80	„	„ „	+	10	„	„
IX)	10	„	„ „	+	90	„	„ „	+	—	„	„
X)	10	„	„ „	+	50	„	$^1/_5$ n	„	+ 40	„	„
XI)	10	„	„ „	+	75	„	„ „	+	15	„	„
XII)	10	„	„ „	+	40	„	$^1/_2$ n	„	+ 50	„	„

10 ccm der $^1/_{10}$ n-Ferrisulfatlösung (entspr. $^1/_2$ Mol. $Fe_2(SO_4)_3$ in Milligrammen), sowie die gewünschte Menge Kaliumjodid wurden mittelst Büretten in Lösung abgemessen und durch Wasserzusatz das Gesamtvolum auf 100 ccm gebracht. Hiebei wurde jedoch die Kaliumjodidlösung erst mit der entsprechenden Menge Wasser verdünnt und sodann Eisenlösung zugegeben. Die Titrierung des Jodes geschah hier direkt, d. h. ohne Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff.

Die Ergebnisse der oben angeführten Versuchsreihen folgen nachstehend tabellarisch zusammengestellt und zwar ausgedrückt in Prozenten der theoretisch höchsten Menge von 1 mg Atom Jod = 0,12654 g.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge von 1 mg-Atom bei Anwendung von

1 Aequivalent Ferrisulfat = $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf

Zeit	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	6 KJ
15 Min.	11.4	26.3	40.6	56.0	66.0	73.5
30 „	14.0	35.8	47.8	62.5	72.5	78.5
1 St.	19.0	42.7	56.0	71.6	79.5	84.0
2 „	24.0	44.9	60.5	76.0	84.9	89.3
3 „	26.6	47.0	63.7	78.9	—	91.0
4 „	28.0	48.4	67.5	79.9	87.2	92.5
5 „	29.0	50.0	—	—	—	—
6 „	30.0	51.3	71.0	83.5	89.1	—
7 „	30.8	52.2	—	—	—	—
8 „	31.4	53.0	73.8	85.6	89.5	92.8
9 „	32.0	55.0	—	—	—	—

Zeit	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	6 KJ
10 St.	32.6	56.0	75.7	86.6	91.1	93.2
15 „	35.0	61.4	—	—	—	—
18 „	36.4	62.1	81.5	87.0	91.2	93.3
24 „	38.6	64.5	82.0	87.5	91.5	93.2
41 „	39.6	—	—	—	—	—
42 „	39.5	—	—	—	—	—
48 „	39.4	67.7	82.6	87.6	91.4	93.4
240 „	39.6	—	—	—	—	—

Zeit	7 KJ	8 KJ	9 KJ	10 KJ	15 KJ	20 KJ
15 Min.	79.0	83.2	87.5	91.6	94.7	96.0
30 „	83.5	87.5	91.3	94.3	96.1	97.4
1 St.	89.0	92.1	94.6	95.7	96.5	97.6
2 „	92.7	—	95.6	—	—	—
3 „	93.2	94.3	—	96.5	96.8	—
6 „	94.5	95.0	95.8	—	—	—
8 „	94.4	95.2	95.7	96.6	—	—
10 „	94.6	95.4	95.8	96.5	96.8	97.6
18 „	94.5	95.3	95.9	96.5	—	—
24 „	94.7	95.4	95.9	96.6	—	—
48 „	94.7	95.5	95.9	96.6	—	97.6

Die geringe Zunahme des freien Jodes mit der Zeit bei den Versuchen mit 20 Mol. Kaliumjodid deutet darauf hin, dass wohl hiermit überhaupt ein Endzustand erreicht ist. In der That ergaben Versuche mit noch grösseren Mengen Kaliumjodid keine Erhöhung der Jodausscheidung. Es wurde beobachtet bei

Zeit	30 KJ	40 KJ	50 KJ
15 Min.	97.6	97.6	97.6
30 „	—	—	97.7
1 St.	—	97.6	—
4 „	97.6	—	—
6 „	—	97.6	—
10 „	97.6	97.6	97.7
48 „	97.6	97.6	97.9

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde und Prozente der theoretischen Menge,

bei Anwendung von

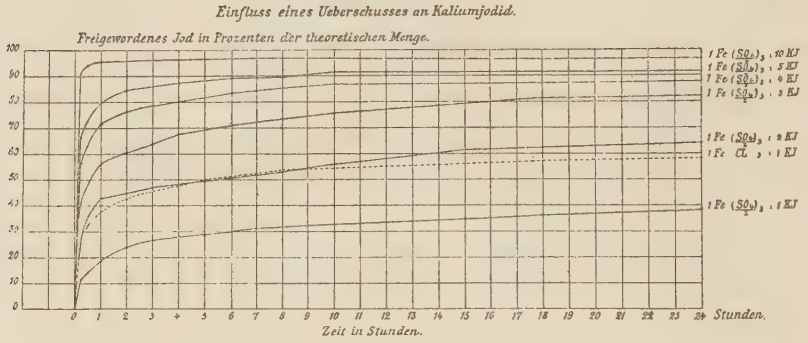
1 Aeq. Ferrisulfat = $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf

Für das Zeitintervall	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	6 KJ
0—15 Min.	45.6	105.2	162.4	224.0	264.0	294.0
15—30 „	10.4	38.0	28.8	26.0	26.0	20.0
30'—1 St.	10.0	13.8	16.4	18.2	14.0	11.0
1—2 „	5.0	2.2	4.5	4.4	2.6	5.3
2—3 „	2.6	2.1	3.2	2.9	2.55	1.7
3—4 „	1.4	1.4	3.8	1.0		1.5
4—5 „	1.0	1.6	1.75	1.8	0.95	0.08
5—6 „	1.0	1.3				0.08
6—7 „	0.8	0.9	1.4	1.05	0.2	0.08
7—8 „	0.6	0.8				0.08
8—10 „	0.6	1.5	0.85	0.5	0.8	0.2
10—18 „	0.48	0.76	0.75	0.05	0.01	0.01
18—24 „	0.36	0.4	0.08	0.08	0.05	0.02
24—48 „	0.04	0.13	0.03	0.00	0.00	0.01

Für das Zeitintervall	7 KJ	8 KJ	9 KJ	10 KJ	15 KJ	20 KJ
0—15 Min.	316.0	332.8	350.0	366.4	378.8	384.0
15—30 „	18.0	17.2	15.2	10.8	5.6	5.6
30'—1 St.	11.0	9.2	6.6	2.8	0.8	0.4
1—2 „	3.7	0.74	1.0	0.55	0.15	—
2—3 „	0.5	0.74	0.05	0.55	0.15	—
3—4 „	0.44	0.24	0.05	0.02	—	—
4—5 „	0.44	0.24	0.05	0.02	—	—
5—6 „	0.44	0.24	0.05	0.02	—	—
6—7 „	—0.05	0.1	—0.05	0.02	—	—
7—8 „	—0.05	0.1	—0.05	0.02	—	—
8—10 „	—0.1	0.1	0.05	—0.05	—	—
10—18 „	—0.01	—0.01	0.01	—	—	—
18—24 „	0.03	0.02	—	0.02	—	—
24—48 „	—	0.00	—	—	—	—

Graphisch stellt sich der zeitliche Verlauf der Reaktion bei verschiedenen Massen von Kaliumjodid in folgender Weise dar:

Kurventafel I.



Ein Vergleich dieser Kurven mit den von Seubert und Dorrer für Eisenchlorid erhaltenen [1]) zeigt ein langsameres Ansteigen der Ferrisulfat-Kurven; es verläuft also der Prozess langsamer, doch ist auch hier der Endzustand in 18 Stunden im wesentlichen erreicht.

Um die nach 18 Stunden nahezu erreichten Endzustände beider Versuchsreihen vergleichen zu können, wurden den vorstehenden Tabellen die betr. Zahlen für das Ferrisulfat entnommen und durch eine Anzahl Versuche mit 1.25—1.5—1.75—15—20—40—50 Mol. Kaliumjodid, je für die Dauer von 18 Stunden, ergänzt.

I)	12.5	ccm	1/10	n-KJ	+ 77.5	ccm	H_2O	+ 10	ccm	1/10	n-$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$
II)	15.0	„	„	„	+ 75	„	„	+ 10	„	„	„
III)	17.5	„	„	„	+ 72.5	„	„	+ 10	„	„	„
IV)	30	„	1/2	n	+ 60.0	„	„	+ 10	„	„	„
V)	40	„	„	„	+ 50	„	„	+ 10	„	„	„
VI)	80	„	„	„	+ 10	„	„	+ 10	„	„	„
VII)	50	„		n-KJ	+ 40	„	„	+ 10	„	„	„

Nachstehende Tabelle enthält die für den Zeitpunkt von 18 Stunden erhaltenen Gleichgewichtszustände, die, wie erwähnt, sehr angenähert Endzustände darstellen; zum Vergleiche sind die von Seubert und Dorrer für Eisenchlorid beobachteten entsprechenden Werte beigefügt.

1) Zum Vergleiche ist oben die Kurve für 1 $FeCl_3$ + 1KJ in punktierten Linien eingezeichnet.

Bei Anwendung eines Aequivalentes Ferrisulfat $= Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf:

Mol. KJ Zeit 18 St.	Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge	$[FeCl_3 + xKJ]$	Zunahme an freiem Jod für je 1 Mol. KJ, in Proz. der theor. Menge
1 KJ	36.4	57.5	36.4
1.25 „	47.5	64.9	44.4
1.50 „	50.9	72.3	13.6
1.75 „	58.9	78.5	32.0
2 „	62.1	83.3	12.8
3 „	81.5	92.0	19.4
4 „	87.0	93.8	5.5
5 „	91.5	95.1	4.5
6 „	93.4	95.3	1.9
7 „	94.5	95.4	1.1
8 „	95.4	96.5	0.9
9 „	95.8	96.4	0.4
10 „	96.4	96.0	0.6
15 „	96.8	—	0.08
20 „	97.6	—	0.16
30 „	97.6	—	0.0
40 „	97.6	—	0.0
50 „	97.9	96.6	0.03

Hieraus ergiebt sich, dass das Ferrisulfat unter sonst gleichen Verhältnissen weniger Jod frei macht, als das Chlorid, dass ferner zunächst eine erheblich langsamere Zunahme des freien Jodes bei wachsenden Mengen von Kaliumjodid ebenso wie bei den Zeitkurven stattfindet, die jedoch bei 6 Mol. KJ die mit Eisenchlorid erhaltene Zahl nahezu, bei 10 Mol. ganz erreicht. Ob in der That bei 50 Mol. KJ mehr Jod durch das Ferrisulfat abgeschieden wird, als durch das Chlorid, ist nicht ganz sicher zu entscheiden, jedenfalls wird auch hier die theoretische Menge von einem Atom Jod auf 1 Atom Eisen nicht völlig erreicht.

Verlauf der Reaktion bei Ueberschuss von Ferrisulfat.

1 Mol. Kaliumjodid mit wechselnden Mengen Ferrisulfat bei gleichbleibendem Volum:

$$1KJ + xFe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3;\ \text{Volum 100 ccm.}$$

Die Ausführung der Versuche geschah in analoger Weise, wie bei der vorhergehenden Reihe, doch musste hier das freigewordene

Jod mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt werden, da es sich zum Teil in fester Form ausschied und ausserdem der Prozess während der Titration weiter ging.

Es wurde hier die Untersuchung auf 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Aequivalente Ferrisulfat beschränkt, weshalb nur folgende Versuchsreihen zur Ausführung kamen:

I)	10	ccm	$^1/_{10}$	n-KJ	+ 10	ccm	$^1/_{10}$	n-$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$	+ 80	ccm	H_2O
II)	10	„	„	„	+ 20	„	„	„	+ 70	„	„
III)	10	„	„	„	+ 30	„	„	„	+ 60	„	„
IV)	10	„	„	„	+ 40	„	„	„	+ 50	„	„
V)	10	„	„	„	+ 50	„	„	„	+ 40	„	„
VI)	10	„	„	„	+ 50	„	$^1/_5$	n- „	+ 40	„	„

Die Ergebnisse finden sich in nachstehenden Tabellen und auf Kurventafel II. zusammengestellt.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge von 1 mg-Atom

bei Anwendung von

1 Mol. Kaliumjodid = KJ auf x Aequivalente Ferrisulfat = x$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ [1]:

Zeit	1 Fe	2 Fe	3 Fe	4 Fe	5 Fe	10 Fe
15 Min.	11.4	17.2	23.9	26.2	29.0	37.3
30 „	14.0	22.4	27.2	29.5	35.3	43.2
1 St.	19.0	26.9	31.7	36.0	41.7	49.5
2 „	24.0	31.5	36.1	40.2	45.4	56.8
3 „	26.6	34.1	40.7	43.2	47.1	61.0
4 „	28.0	36.7	42.1	45.9	49.8	62.5
5 „	29.0	38.5	45.1	48.8	52.7	63.0
6 „	30.0	39.3	47.3	50.7	53.2	64.1
8 „	31.4	42.4	49.5	53.2	56.8	65.2
18 „	36.4	48.0	52.8	56.1	58.8	69.9
24 „	38.6	48.9	55.0	58.4	60.7	72.9
46 „	39.6	51.6	56.3	—	62.0	—
48 „	39.6	52.4	56.3	60.0	64.5	74.2

1) Der Einfachheit des Satzes halber ist hier und später am Kopfe der Spalten statt $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ nur Fe angegeben.

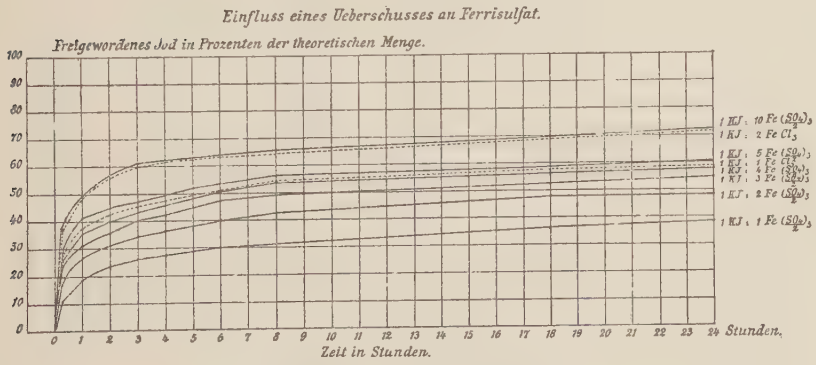
Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je eine Stunde und Prozente der theoretischen Menge

bei Anwendung von

1 Mol. Kaliumjodid auf x Aequivalente Ferrisulfat = $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$:

Für das Zeitintervall	1 Fe	2 Fe	3 Fe	4 Fe	5 Fe	10 Fe
0—15 Min.	45.6	68.8	95.6	104.8	116.0	149.2
15—30 „	10.4	20.8	26.8	13.2	25.2	23.6
30'—1 St.	10.0	9.0	11.0	13.0	12.8	12.6
1—2 „	5.0	4.6	4.4	4.2	3.7	7.3
2—3 „	2.6	2.6	4.6	1.0	1.7	4.2
3—4 „	1.4	2.6	1.4	2.7	2.7	1.5
4—5 „	1.0	1.8	3.0	2.9	2.9	0.5
5—6 „	1.0	0.8	2.2	1.9	0.5	1.1
6—7 „	0.8	1.65	0.85	1.25	1.8	0.55
7—8 „	0.6	1.65	0.85	1.25	1.8	0.55
8—10 „	0.48	0.56	1.66	0.29	0.15	1.40
10—18 „	0.48	0.56	0.42	0.29	0.15	0.59
18—24 „	0.36	0.15	0.54	0.38	0.32	0.50
24—48 „	0.04	0.15	0.05	0.07	0.15	0.05

Kurventafel II.



Die Zahlenwerte zeigen an einigen Stellen Unregelmässigkeiten, die auf nicht zu vermeidende Versuchsfehler beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff zurückzuführen sind, doch ist aus der Tabelle und noch besser aus der Kurventafel ersichtlich, dass die Reaktion

auch hier in ähnlichem Sinne wie beim Ueberschuss von Eisenchlorid mit der Zeit fortschreitet, jedoch langsamer, so dass der Endzustand erst mit etwa 48 Stunden erreicht wird, und dass die erhaltenen Werte durchweg stark unter denen des Chlorids bleiben; es wurden daher auch die für 48 Stunden beobachteten Werte in nachstehende Zusammenstellung aufgenommen und beide Reihen ergänzt durch Versuche mit 1 Mol. Kaliumjodid auf 1.25 —1.5— 1.75 —6—7—8—9—15—20—25—30—40 Aequivalente Ferrisulfat bei einem Gesamtvolum von 100 ccm.

Bei Anwendung von 1 Mol. Kaliumjodid = KJ auf:

Aeq. $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$	Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge		$[KJ + xFeCl_3]$	Zunahme an freiem Jod für je 1 Mol. KJ in Proz. der theor. Menge	
Zeit	18 St.	48 St.	18 St.		
	I.	II.		I.	II.
1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$	36.4	39.6	57.5	36.4	39.6
1.25 „	42.0	44.0	62.2	17.6	17.6
1.50 „	44.6	46.6	65.6	10.4	10.4
1.75 „	47.0	49.8	67.1	9.6	12.8
2 „	48.0	52.4	69.0	4.0	10.4
3 „	52.8	56.3	77.1	4.8	3.9
4 „	56.1	60.0	85.9	3.3	3.7
5 „	58.8	64.5	90.3	1.7	4.5
6 „	60.0	66.1	90.8	1.2	1.6
7 „	61.2	68.9	92.5	1.2	2.8
8 „	62.8	69.9	94.3	1.6	1.0
9 „	64.3	72.0	94.6	1.5	2.1
10 „	66.9	74.2	95.3	2.6	2.2
15 „	72.9	82.3	99.0	1.2	1.62
20 „	78.9	90.3	99.95	1.2	1.6
25 „	81.6	95.5	—	0.54	1.04
30 „	86.9	99.5	—	1.6	0.8
40 „	99.8	100.0	—	0.29	0.05

I)	10	ccm	1/10 n-KJ	+	77.5	ccm	H_2O	+ 12.5	ccm	1/10 n-$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$
II)	10	„	„	+	75	„	„	+ 15	„	„
III)	10	„	„	+	72.5	„	„	+ 17.5	„	„
IV)	10	„	„	+	30	„	„	+ 60	„	„
V)	10	„	„	+	20	„	„	+ 70	„	„
VI)	10	„	„	+	10	„	„	+ 80	„	„
VII)	10	„	„	+	—	„	„	+ 90	„	„

VIII)	10 ccm	$^1/_{10}$ n-KJ	+ 60	ccm	H_2O	+ 30	ccm	$^1/_2$ n-$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$
IX)	10 „	„	+ 50	„	„	+ 40	„	„
X)	10 „	„	+ 40	„	„	+ 50	„	„
XI)	10 „	„	+ 30	„	„	+ 60	„	„
XII)	10 „	„	+ 10	„	„	+ 80	„	„

Zum Vergleich sind die für KJ + $xFeCl_3$ bei einer Zeitdauer von 18 Stunden früher ermittelten Werte daneben gestellt. Es ergiebt sich u. a., dass mit Ferrisulfat erst bei einem Ueberschuss von 40 Aequivalenten Eisensalz auf 1 Mol. Kaliumjodid nach 18 Stunden oder von 30 Aequivalenten nach 48 Stunden alles Jod in Freiheit gesetzt wird, während bei Eisenchlorid schon 20 Mol. genügen.

Die Einwirkung von Ferrisulfat auf Jodwasserstoff.

Da die Reaktion zwischen Eisenoxydsalzen und Kaliumjodid in der Analyse meist unter Zusatz von Salzsäure bezw. Schwefelsäure, d. h. in saurer Lösung, vorgenommen wird, so schien es von Interesse, die Wechselwirkung zwischen Ferrisulfat und Jodwasserstoff zu untersuchen.

Hierzu war neben der schon erwähnten $^1/_{10}$ n-Ferrisulfatlösung eine $^1/_{10}$-Normallösung von Jodwasserstoff erforderlich. Dieselbe musste gemäss der Umsetzungsgleichung

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2HJ = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + J_2$$

12.754 g Jodwasserstoff im Liter oder 0.012764 g HJ in ccm enthalten.

Die zu den Versuchen verwendete Jodwasserstoffsäure wurde durch Einleiten von gasförmigem, nach dem von Professor Dr. Lothar v. Meyer angegebenen Verfahren [1]) dargestelltem Jodwasserstoff in luftfreies Wasser erhalten und möglichst rasch nach Titrierung mit $^1/_5$ n-Natronlauge auf $^1/_{10}$ normal verdünnt.

Zur Kontrolle wurde der Gehalt an Jodwasserstoff auch gewichtsanalytisch ermittelt.

30 ccm $^1/_{10}$ n-HJ lieferten 0.7030 AgJ, entsprechend 0.38277 g HJ. 1 ccm enthielt somit 0.012759 g HJ

statt	0.012764	„ „
Differenz	0.000005	„ „

Die Säure hatte somit den verlangten Gehalt einer $^1/_{10}$ n-Säure und war frei von anderen störenden Verbindungen.

1) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 3381.

Die Ausführung der Versuche geschah in ganz derselben Weise wie bei denen mit Kaliumjodid.

Die Jodbestimmung geschah bei sämtlichen Versuchen, auch bei denen mit Ueberschuss von Jodwasserstoff, durch direkte Titration.

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate dieser Reihe in aller Kürze. Zum Vergleiche sind die entsprechenden Werte für $FeCl_3 + HJ$ beigefügt.

Versuchsreihen mit wechselnden Molekeln Jodwasserstoff auf ein Aequivalent Ferrisulfat bei gleichbleibendem Volum.

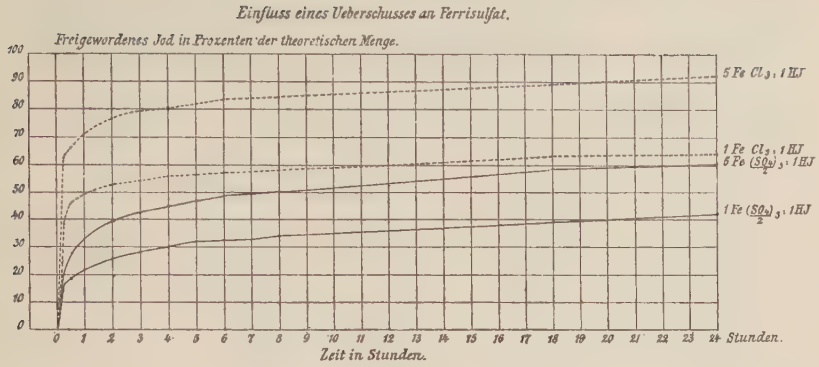
Versuchsreihe I.: 1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$: 1HJ

10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 80 ccm H_2O + 10 ccm $^1/_{10}$ n-HJ = 100 ccm Volum.

Zeit	Freigewordenes Jod in Proz. d. theor. Menge		Stündliche Zunahme an freiem Jod	
		[$FeCl_3$ + 1HJ]		[$FeCl_3$ + 1HJ]
15 Min.	16.0	38.2	64.0	152.8
30 „	18.3	45.8	9.2	30.4
1 St.	21.4	48.7	6.2	5.8
2 „	25.1	52.1	3.7	3.4
3 „	27.9	53.9	2.2	1.8
4 „	30.1	55.5	2.2	1.6
5 „	32.3	56.3	2.2	0.8
6 „	32.8	57.0	0.5	0.7
7 „	32.9	57.3	0.1	0.3
8 „	34.1	58.4	1.2	1.1
18 „	39.4	63.2	0.53	0.5
24 „	42.2	64.6	0.47	0.17
48 „	45.6	—	0.14	—
240 „	45.5	—	0.00	—

Da ein ganz ähnliches Fortschreiten bei den Versuchen mit Ferrichlorid beobachtet wurde, wie ein Blick auf diese Zahlen und auf die nachstehenden Kurven zeigt, so bot die Ermittelung des zeitlichen Verlaufes der Umsetzung bei grösseren Mengen von Jodwasserstoff ein besonderes Interesse nicht mehr dar, und so wurde sofort zu der Ermittelung der Endzustände (bei einer Versuchsdauer von 18 Stunden) für 1 Aeq. Ferrisulfat und wachsende Mengen Jodwasserstoff übergegangen.

Kurventafel III.



Um den Einfluss, welcher in letzter Hinsicht durch wachsende Mengen Jodwasserstoff ausgeübt wird, genau festzustellen, gelangten noch nachstehende Versuchsreihen zur Ausführung:

Aequivalente:				ccm $^1/_{10}$ n-$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$	+ ccm $^1/_{10}$n-HJ	+ ccm H_2O
I.	1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)$	+ 1.25 HJ	=	10	12.5	77.5
II.	1 „	+ 1.5 „	=	10	15	75
III.	1 „	+ 1.75 „	=	10	17.5	72.5
IV.	1 „	+ 2 „	=	10	20	70
V.	1 „	+ 3 „	=	10	30	60
VI.	1 „	+ 4 „	=	10	40	50
VII.	1 „	+ 5 „	=	10	50	40
VIII.	1 „	+ 6 „	=	10	60	30
IX.	1 „	+ 7 „	=	10	70	20
X.	1 „	+ 8 „	=	10	80	10
XI.	1 „	+ 9 „	=	10	90	0
XII.	1 „	+ 10 „	=	10	50 $^1/_5$ n	40
XIII.	1 „	+ 15 „	=	10	75 „	15
XIV.	1 „	+ 18 „	=	10	90 „	0

Es wurden erhalten bei

Anwendung von 1 Aeq. Ferrisulfat $= Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf:

Mol. HJ (Zeit 18 Stunden)	Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge		Zunahme an freiem Jod für je 1 Mol. HJ in Proz der theor. Menge	
		[$FeCl_3$ + xHJ]		[$FeCl_3$ + xHJ]
1 HJ	39.4	63.2	39.4	63.2
1.25 „	48.0	74.2	34.4	44.0
1.5 „	56.8	82.2	35.2	32.0
1.75 „	63.5	87.3	26.8	20.4
2 „	71.7	90.9	32.8	14.4
3 „	87.8	95.4	16.1	2.6
4 „	93.0	97.0	5.2	1.6
5 „	94.7	98.5	1.7	1.5
6 „	95.0	97.9	0.3	—0.6
7 „	95.3	98.8	0.3	0.9
8 „	97.0	98.8	1.7	0.0
9 „	97.3	98.7	0.3	—0.1
10 „	98.2	99.0	0.9	0.3
15 „	99.9	100.8	0.34	0.36
18 „	100.1	—	0.067	—

Der Vergleich mit den Werten für $FeCl_3$ + xHJ zeigt deutlich, dass der Einfluss wachsender Mengen Jodwasserstoff hier zunächst geringer ist, dann aber grösser wird als beim Chlorid und dass schliesslich mit 15 Mol. Jodwasserstoff auch hier die theoretische Menge Jod frei wird.

Versuchsreihen mit wechselnden Aequivalenten Ferrisulfat auf eine Molekel Jodwasserstoff bei gleichbleibendem Volum.

Die Ausführung der Versuche geschah wie früher mit Ferrichlorid; auch hier wurde das freie Jod behufs Titrierung mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Es wurde zunächst eine Versuchsreihe über den zeitlichen Verlauf der Reaktion ausgeführt und zwar mit 5 Aeq. Ferrisalz; da dieselbe, verglichen mit den ent-

sprechenden Werten für das Chlorid, das normale Verhalten ergab, nämlich langsameres Zunehmen des freien Jodes und durchweg niederere Prozente desselben (siehe Kurventafel III), so wurde auf weitere ausführlichere Zeitkurven verzichtet und nur die Gleichgewichtszustände für eine Versuchsdauer von 18 Stunden und von 48 Stunden (als Endzustand) bestimmt.

Versuchsreihe: $1HJ + 5Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$

10 ccm $^1/_{10}$ n-HJ + 50 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 40 ccm H_2O; Volum 100 ccm.

Zeit	Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge		Stündl. Zunahme an freiem Jod	
		$[HJ + 5FeCl_3]$		$[HJ + 5FeCl_3]$
15 Min.	20.1	62.8	80.4	251.2
30 „	27.4	65.2	29.2	9.6
1 St.	32.2	70.8	9.6	11.2
2 „	39.4	76.7	7.2	5.9
3 „	42.8	79.4	3.4	2.7
4 „	44.7	80.6	1.9	1.2
5 „	46.4	81.7	1.7	1.1
6 „	48.4	83.4	2.0	1.7
7 „	49.4	83.8	1.0	0.4
8 „	50.5	84.7	1.1	0.9
18 „	59.0	89.8	0.85	0.51
24 „	60.6	92.3	0.26	0.4
48 „	64.7	—	0.17	—
240 „	64.3	—	0.00	—

Der Gleichgewichtszustand wurde bestimmt für das Verhältnis 1HJ : 1.25—1.5—1.75—2—3—4—5—6—7—8—9—10—15—20—25—30 und 40 Aequivalenten Ferrisulfat und zwar, der Möglichkeit des Vergleiches mit den früheren Versuchen wegen, sowohl für die Zeitdauer von 18 Stunden, als auch für 48 Stunden, welch' letztere als Endzustände angesehen werden konnten.

1 Mol. Jodwasserstoff auf x Aequivalente Ferrisulfat = x $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$

Volum 100 ccm.

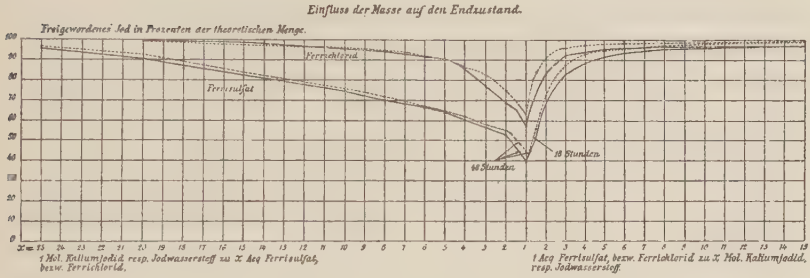
Aeq. $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$	Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge [HJ + xFeCl₃]			Zunahme an freiem Jod für 1 Aeq. $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$	
	Zeit 18 St.	48 St.	18 St.		
1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$	39.4	45.6	63.2	39.4	45.6
1.25 „	43.2	48.5	65.1	15.2	11.6
1.5 „	45.3	50.8	69.3	8.4	9.2
1.75 „	48.1	53.4	72.0	11.2	10.4
2 „	50.1	54.9	74.9	8.0	6.0
3 „	53.5	57.8	83.0	3.4	2.9
4 „	56.4	61.9	85.9	2.9	4.1
5 „	59.0	64.3	89.8	2.6	2.4
6 „	61.0	66.9	91.7	2.0	2.6
7 „	62.7	69.2	93.4	1.7	2.3
8 „	64.0	71.1	94.2	1.3	1.9
9 „	65.8	73.2	95.0	1.8	2.1
10 „	67.8	75.2	95.9	2.0	2.0
15 „	74.1	83.5	97.8	1.26	1.66
20 „	79.4	92.2	100.0	1.06	1.74
25 „	82.5	96.6	—	0.62	0.88
30 „	86.4	99.6	—	0.78	0.60
40 „	99.99	100.05	—	0.71	0.04

Es wird also auch hier schliesslich die theoretische Menge von einem Atom Jod abgeschieden, doch sind hierzu bei einer Zeitdauer von 48 Stunden 30 Aeq., bei einer solchen von 18 Stunden sogar 40 Aeq. Ferrisulfat erforderlich, während bei Ferrichlorid in 18 Stunden schon 20 Mol. Eisensalz genügen. Auch sind die im Endzustande freigewordenen Jodmengen durchweg erheblich geringer als beim Chlorid, und die Vermehrung derselben durch erhöhten Zusatz von Eisensalz ist eine langsamer anwachsende.

So zeigt sich bei der Einwirkung von Ferrisulfat auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff sowohl im zeitlichen Verlaufe, als in den durch die verschiedenen Massen bewirkten Endzuständen im Vergleiche zu den entsprechenden Werten bei Ferrichlorid stets der gleiche Grundzug: Verlangsamung der Reaktion in ihrer Abhängigkeit von Zeit und Masse und ein weniger vollständiger Verlauf, also geringere Mengen von freigewordenem Jod. Dabei zeigen je-

doch beide Reaktionen im allgemeinen einen ähnlichen Verlauf, wie aus Kurventafel IV. ersichtlich, in welche die Kurven für die Endzustände eingetragen sind, diejenigen für Ferrisalz und Kaliumjodid mit ausgezogenen, die für Jodwasserstoff mit punktierten Linien. Wie man sieht, liegen beide Kurven für Ferrisulfat zunächst erheblich unter jenen des Ferrichlorids und nähern sich erst mit zunehmendem Ueberschuss an einem der beiden wirkenden Körper den letzteren mehr und mehr.

Kurventafel IV.



Die Umkehrung der Reaktion zwischen Ferrisulfat und Kaliumjodid.

Die Thatsache, dass in vorstehenden Versuchen nur unter ganz bestimmten Bedingungen die der Umsetzungsgleichung

$$FeR_3 + KJ = FeR_2 + KR + J$$

entsprechende höchste mögliche Menge von einem Atom freien Jods erhalten wurde, meist aber erheblich niedrigere Werte, erklärt sich wie beim Ferrichlorid [1]) aus der Umkehrbarkeit der Reaktion

$$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + KJ = FeSO_4 + K\left(\frac{SO_4}{2}\right) + J$$

in die entgegengesetzte

$$FeSO_4 + K\left(\frac{SO_4}{2}\right) + J = Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + KJ$$

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 427—430.

Es gelang auch hier, von den entgegengesetzten Systemen ausgehend, zu den nämlichen Gleichgewichtszuständen zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde je eine Molekel Ferrisulfat mit einem Atom freiem Jod, 1 Aequivalent (= ½ Mol.) Kaliumsulfat und x Molekeln Kaliumjodid (worin x in den verschiedenen Versuchen den Wert 1, 2, 3, 4 und 9 hatte) in einem Gesamtvolum von 100 ccm zusammengebracht. Die beiden entgegengesetzten Systeme sind dann in der Gleichung

$$FeSO_4 + J + K\left(\frac{SO_4}{2}\right) + xKJ = Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + (x + 1)\,KJ$$

zum Ausdruck gebracht, d. h. es musste das links vom Gleichheitszeichen stehende System, von dem hier ausgegangen wurde, zu dem gleichen Endzustand führen, wie das rechts stehende, dessen Gleichgewichtszustand für die verschiedenen Werte von x den vorstehenden Tabellen entnommen werden konnte. Zur Ausführung dieser Versuche mussten folgende Lösungen dargestellt werden.

Eine $^1/_{10}$ normale Ferrosulfatlösung wurde durch Auflösen von 27.742 g reinem, durch Alkohol gefälltem Eisenvitriol zum Liter dargestellt.

Das hierzu verwendete Wasser wurde unter Zusatz von Aetzkalk zweimal destilliert und durch Auskochen völlig kohlensäurefrei gemacht. Um die Lösung vor der oxydierenden Einwirkung der Luft zu schützen, wurde sie in einen Kochkolben gebracht und so mit einer Bürette in Verbindung gesetzt, dass das Nachfüllen in bekannter Weise durch Ueberdrücken mittelst Wasserstoff geschehen konnte. Die Prüfung auf etwa vorhandenes Oxydsalz zeigte nur Spuren desselben an.

Die $^1/_{10}$ normale Kaliumsulfatlösung enthielt im Liter 8.6925 g Kaliumsulfat, entsprechend $\frac{1}{2}K_2SO_4 = 86.925$.

Jod und Kaliumjodid wurden in $^1/_{10}$ Normallösung erhalten durch Auflösen von 12.654 g sublimiertem Jod mit Hilfe von 16.557 g Kaliumjodid. Der Gehalt an freiem Jod wurde durch Titrieren mit Natriumthiosulfat kontrolliert. Die weiteren Zusätze von Kaliumjodid geschahen in Form von $^1/_{10}$ normaler Lösung (16.557 g im Liter). Auch hier war man genötigt, um das Jod in gelöster Form einführen zu können, die Versuchsreihe mit einer Molekel Kaliumjodid zu beginnen.

Die ausgeführten Versuchsreihen waren:

	$^1/_{10}$ n-(KJ + J)	+ $^1/_{10}$ n-KJ	+ $^1/_{10}$ n-K$\left(\frac{SO_4}{2}\right)$	+ H_2O	+ $^1/_{10}$ n-$FeSO_4$
I.	10 ccm	+ —	+ 10 ccm	+ 70 ccm	+ 10 ccm
II.	10 „	+ 10 ccm	+ 10 „	+ 60 „	+ 10 „
III.	10 „	+ 20 „	+ 10 „	+ 50 „	+ 10 „
IV.	10 „	+ 30 „	+ 10 „	+ 40 „	+ 10 „
V.	10 „	+ 40 „	$^1/_5$ n- + 10 „	+ 30 „	+ 10 „

Auf Grund der Versuche von Seubert und Dorrer, die ein sehr langsames Abnehmen des freien Jodes ergeben hatten, wurden hier zunächst 72 Stunden als Versuchsdauer gewählt. Ein Versuch mit 10 ccm $^1/_{10}$ n-(KJ + J) + 10 ccm $^1/_{10}$ n-K$\left(\frac{SO_4}{2}\right)$ + 10 ccm $^1/_{10}$ n-$FeSO_4$ + 70 ccm H_2O ergab noch 72,3 % freies Jod, während bei den vorstehenden Versuchen von 1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 2KJ nur 67,9 % Jod in Freiheit gesetzt wurden.

Ein Gleichgewichtszustand war somit noch nicht erreicht; infolgedessen wurden die anderen Versuche abermals 72 Stunden der Einwirkung überlassen. Die Versuchsdauer betrug nun 6 Tage oder 144 Stunden.

Systeme:	Freies Jod in Proz. der theor. Menge:
I. a) $FeSO_4$ + KJ + J + K$\left(\frac{SO_4}{2}\right)$	= 67.6
b) $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 2KJ	= 67.7
II. a) $FeSO_4$ + 2KJ + J + K$\left(\frac{SO_4}{2}\right)$	= 82.7
b) $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 3KJ	= 82.6
III. a) $FeSO_4$ + 3KJ + J + K$\left(\frac{SO_4}{2}\right)$	= 87.6
b) $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 4KJ	= 87.6
IV. a) $FeSO_4$ + 4KJ + J + K$\left(\frac{SO_4}{2}\right)$	= 91.2
b) $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 5KJ	= 91.4
V. a) $FeSO_4$ = 9KJ + J + K$\left(\frac{SO_4}{2}\right)$	= 95.4
b) $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 10KJ	= 95.7

Diese mittelst der entgegengesetzten Systeme (a und b) erhaltenen Gleichgewichtszustände liegen in obigen Versuchen so nahe

beisammen, dass sie wohl für die Umkehrbarkeit der Reaktion beweisend sind.

Einwirkung von Ferrisulfat auf Kaliumjodid in saurer Lösung.

Bekanntlich geschieht bei Titrierung der Ferrisalze auf jodometrischem Wege der Zusatz von Kaliumjodid meist zu der angesäuerten Eisenlösung, es bot daher einiges praktisches Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise die Reaktion durch einen Zusatz von freier Säure beeinflusst wird. Es wurde hierbei zunächst die Schwefelsäure berücksichtigt, sodann aber auch Salzsäure, letztere sowohl aus praktischen Gründen, als auch namentlich, um zu sehen, ob sich bei Zusatz dieser Säure zu Ferrisulfat die Ergebnisse den mit Eisenchlorid erhaltenen nähern.

I. Ferrisulfat, Kaliumjodid und Schwefelsäure.

In den nachstehenden Versuchsreihen wurde je ein Aequivalent Ferrisulfat mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 10 Mol. Kaliumjodid und der ihnen aequivalenten Menge Schwefelsäure, also 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 10 $\frac{H_2SO_4}{2}$ versetzt. Das Volum war bei allen Versuchen 100 ccm. Die Titrierung des freigewordenen Jodes geschah direkt.

Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

1 Aequivalent Ferrisulfat $= Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ und x Mol. Kaliumjodid + x Aequivalente Schwefelsäure.

Freies Jod in Prozenten der theor. Menge.

Zeit	x = 1	2	3	4	5	6	10	KJ + $\frac{H_2SO_4}{2}$
15 Min.	13.1	28.6	42.0	58.5	70.6	79.0	93.5	
30 „	16.8	33.5	49.0	64.0	75.1	83.9	96.8	
1 St.	20.0	40.2	57.2	71.9	80.8	88.1	97.0	
2 „	24.0	48.6	66.6	79.2	88.2	92.8	97.5	
4 „	27.2	54.4	73.4	84.6	92.2	95.7	97.8	
6 „	30.5	58.2	77.4	88.0	93.6	97.0	98.5	
8 „	32.5	60.3	82.3	91.3	95.0	97.1	98.9	
10 „	34.8	61.0	85.6	92.7	95.1	97.3	99.1	
18 „	38.4	68.1	87.0	92.8	95.4	97.5	99.2	
24 „	41.4	71.1	87.1	92.8	96.2	97.6	99.3	
48 „	44.9	71.6	87.2	92.9	96.3	97.5	99.2	

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf 1 Stunde und Prozente der theor. Menge.

Für das Zeitintervall	1	2	3	4	5	6	10 KJ + $\frac{H_2SO_4}{2}$
0—15 Min.	52.4	114.4	168.0	234.0	282.4	316.0	374.0
15—20 „	14.8	19.6	28.0	22.0	18.0	19.6	13.2
30'—1 St.	6.4	13.4	16.4	13.8	11.4	8.4	0.4
1—2 „	4.0	8.4	9.4	8.3	7.4	4.7	0.5
2—4 „	1.6	2.9	3.4	2.7	2.0	1.45	0.15
4—6 „	1.65	1.9	2.0	1.7	0.7	0.65	0.35
6—8 „	1.0	1.05	2.45	1.65	0.7	0.05	0.2
8—10 „	1.15	0.35	1.65	0.7	0.05	0.1	0.1
10—18 „	0.45	0.89	0.18	0.01	0.04	0.03	0.01
18—24 „	0.5	0.5	0.02	—	0.03	0.02	0.02
24—48 „	0.14	0.02	0.004	0.004	0.004	-0.004	—0.004

Ein Vergleich mit den für den zeitlichen Verlauf der Reaktion 1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 1HJ gefundenen Zahlen ergiebt, dass die obigen Werte für 1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 1KJ + $\frac{1H_2SO_4}{2}$ denselben nahe kommen, so dass also die Wirkung eines Zusatzes äquivalenter Mengen Kaliumjodid und Schwefelsäure hinsichtlich des zeitlichen Verlaufes annähernd jener der äquivalenten Menge Jodwasserstoff gleichkommt. Das gleiche gilt in ausgesprochener Weise von den Endzuständen.

Nachstehende Tabelle enthält die Endzustände, als welche die bei 18 Stunden erhaltenen Werte angesehen werden können, vervollständigt durch die in besonderen Versuchen ermittelten für 7, 8, 9, 15 und 20 Mol. Kaliumjodid, je mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure. Zum Vergleiche sind die entsprechenden Werte für Ferrisulfat und Kaliumjodid, bezw. Jodwasserstoff, beigesetzt.

1 Aeq. Ferrisulfat = $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ und x Aeq. Kaliumjodid und Schwefelsäure.

Zeit 18 St.	Freies Jod in Proz. der theor. Menge			Zunahme an fr. Jod
x =	KJ + $\left(\frac{H_2SO_4}{2}\right)$	KJ	HJ	für 1$\left(KJ + \frac{H_2SO_4}{2}\right)$
1	38.4	36.4	39.4	38.4
2	68.1	62.1	71.7	29.7
3	87.0	81.5	87.8	18.9
4	92.8	87.0	93.0	5.8
5	95.4	91.5	94.7	2.6
6	97.5	93.4	95.0	2.1

Zeit 18 St.	Freies Jod in Proz. der theor. Menge			Zunahme an fr. Jod
x =	$KJ + \left(\frac{H_2SO_4}{2}\right)$	KJ	HJ	für 1 $\left(KJ + \frac{H_2SO_4}{2}\right)$
7	97.8	94.5	95.3	0.3
8	98.7	95.4	97.0	0.9
9	98.9	95.8	97.3	0.2
10	99.2	96.4	98.2	0.3
15	99.8	96.8	99.9	0.12
20	100.01	97.6	100.1	0.04
50	100.03	97.9	—	0.00

Wie ein Blick auf diese Zahlen zeigt, wird mit äquivalenten Mengen von Kaliumjodid und Schwefelsäure nahezu der gleiche Endzustand erreicht, wie mit der äquivalenten Menge Jodwasserstoff, und es erreicht wie dort bei einem Verhältnis von 15 Aeq. Jodid auf 1 Aeq. Eisensalz die Jodabscheidung das theoretische Maximum von 1 Atom, während das letztere mit Kaliumjodid allein nie erreicht wird.

II. Ferrisulfat, Kaliumjodid und Salzsäure.

Die Reaktion, welche sich beim Zusammenbringen von Ferrisulfat, Kaliumjodid und Salzsäure abspielt, muss je nach der Menge der aufeinander wirkenden Stoffe eine verschiedene sein und lässt sich in ihrem Verlaufe nicht wohl voraussagen.

Zunächst wurden die drei Körper je im äquivalenten Verhältnis zusammengebracht, dann der Zusatz von Kaliumjodid und Salzsäure gleichmässig gesteigert und endlich die Menge der Salzsäure allein vermehrt.

Versuchsreihe I.

$$1\,Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 1\,KJ + 1\,HCl$$

10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ + 10 ccm $^1/_{10}$ n-HCl + 70 ccm H_2O.

Volum 100 ccm.

Zeit	Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge			Stündl. Zunahme an freiem Jod
		$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + HJ$	$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + KJ + \frac{H_2SO_4}{2}$	
15 Min.	14.6	16.0	13.1	58.4
30 „	17.7	18.3	16.8	12.4
1 St.	20.1	21.4	20.0	9.6

Zeit	Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge			Stündl. Zunahme an freiem Jod
	$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + HJ$	$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + KJ + \frac{H_2SO_4}{2}$		
2 St.	25.0	25.1	24.0	4.9
3 „	27.3	27.9	—	2.3
4 „	29.5	30.1	27.2	2.2
5 „	30.8	32.3	—	1.3
6 „	32.7	32.8	30.5	1.9
8 „	34.6	34.1	32.5	0.95
18 „	39.6	39.4	38.4	0.5
48 „	45.7	45.6	44.9	0.2

Es verläuft also die Reaktion mit 1KJ + 1HCl zunächst etwas langsamer als mit 1HJ, erreicht aber von der zweiten Stunde ab die gleiche Zahl und zeigt von da ab bis zum Endzustande sehr nahe dieselben Werte.

Versuchsreihe II.

$$1Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 3KJ + 3HCl.$$

10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 30 ccm $^1/_{10}$ n-KJ + 30 ccm $^1/_{10}$ n-HCl + 30 ccm H_2O.

Volum 100 ccm.

Zeit	Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge		Stündl. Zunahme an freiem Jod
15 Min.	49.6		198.4
30 „	58.1		34.0
1 St.	64.8		13.4
2 „	69.8		5.0
3 „	76.0		6.2
6 „	82.8		2.26
8 „	83.9		0.55
18 „	88.6	$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 3HJ = 87.8$	0.47
24 „	89.2		0.1
48 „	92.0		0.12

Die Reaktion mit 3KJ + 3HCl liefert namentlich im Anfange etwas höhere Werte als jene mit 3KJ + $3\frac{H_2SO_4}{2}$, trifft aber bei 18 Stunden nahezu mit letzteren zusammen. Zur Vervollständigung

wurde noch für eine Versuchsdauer von 18 Stunden die Menge des freien Jods bestimmt für ein Verhältnis von 1 Aeq. Ferrisulfat auf 2—4—5—6—7—8 Mol. Kaliumjodid und die entsprechende Menge Salzsäure.

1 Aeq. Ferrisulfat $= Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ und x Aeq. Kaliumjodid und Salzsäure.

Zeit 18 St. KJ + HCl x =	Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge	$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + xHJ$	Zunahme an fr. Jod für 1(KJ + HCl)
1	39.6	39.4	39.6
2	71.7	71.7	32.1
3	88.6	87.8	16.9
4	92.7	93.0	4.1
5	94.9	94.7	2.2
6	96.8	95.0	1.9
7	97.8	95.3	1.0
8	98.9	97.0	1.1

Wie aus den beigesetzten Werten für Ferrisulfat und x Mol. Jodwasserstoff hervorgeht, wirkt der Zusatz von x (KJ + HCl) hinsichtlich des Endzustandes fast genau so, wie die äquivalente Menge Jodwasserstoff. Es wurden ferner Versuchsreihen mit grossem Ueberschuss an Salzsäure ausgeführt, um festzustellen, bis zu welchem Grade hierbei die Ergebnisse sich jenen mit Ferrichlorid nähern.

1 Aeq. Ferrisulfat $= Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ und 1 Mol. Kaliumjodid mit x Mol. Salzsäure.

Zeit 48 Stunden.

Mol. HCl	Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge		Zunahme an freiem Jod für je 1 Mol. HCl in Proz.
1	45.7	$1Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 1HJ = 45.6$	45.7
2	48.0		2.3
3	50.2		2.2
4	52.0		1.8
5	52.6		0.6
6	54.0		1.4
7	54.1		0.1
8	54.3		0.2

Mol. HCl	Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge		Zunahme an freiem Jod für je 1 Mol. HCl in Proz.
9	54.7		0.4
10	55.6		0.9
20	57.6		0.2
30	58.8	$1FeCl_3 + 1KJ = 59.9$	0.12
40	58.5		—0.03
50	58.0		—0.05

Mit 1 Mol. HCl auf 1KJ wird also die gleiche Zahl erreicht, wie mit 1 Mol. Jodwasserstoff und Ferrisulfat, während 30 Mol. HCl auf 1KJ nahezu die gleiche Menge Jod in Freiheit setzen, wie wenn $1FeCl_3$ und 1KJ angewendet worden wäre.

In gleicher Weise wurde der Einfluss der freien Salzsäure auf die Reaktion zwischen äquivalenten Mengen Ferrisulfat und Jodwasserstoff untersucht.

1 Aeq. Ferrisulfat $= Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ und 1 Mol. Jodwasserstoff mit x Mol. Salzsäure.

Zeit 48 Stunden.

Mol. HCl	Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge		Zunahme an freiem Jod für 1 Mol. HCl
1	46.7	$1Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 1HJ = 45.6$	46.7
2	49.7		3.0
3	51.5		1.8
4	52.6		1.1
5	53.7		1.1
6	55.8		2.1
7	56.2		0.4
8	57.9		1.7
9	58.2		0.3
10	59.1		0.9
20	61.2		0.21
30	62.4		0.12
40	63.3	$1FeCl_3 + 1HJ = 64.6$	0.01
50	63.1		—0.02
60	62.9		—0.02

Hier wird, bei einem Verhältnis von 40 Mol. HCl auf 1 Aeq. Ferrisulfat ein Gleichgewichtszustand erreicht, der jenem von 1 Mol.

Jodwasserstoff auf 1 Aeq. Eisenchlorid nahe kommt. Ueber 40 Mol. hinaus übt ein weiterer Zusatz von Salzsäure keine fördernde Wirkung auf die Jodabscheidung mehr aus, sondern scheint sie eher etwas zu verringern.

Ueber die Einwirkung von Ferriacetat auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff.

Zu diesen Versuchen war eine Auflösung von neutralem Ferriacetat, $Fe(C_2H_3O_2)_3$, erforderlich. Dieselbe wurde durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in der berechneten Menge Eisessig und Verdünnen auf den gewünschten Konzentrationsgrad dargestellt. Sie gelangte meist in der Stärke einer

$^1/_{10}$ Normal-Ferriacetatlösung

zur Verwendung. Dieselbe enthielt 23.246 g Ferriacetat mit 5.588 g Eisengehalt im Liter oder 0.023246 g Acetat, bezw. 0.005588 g Eisen im Kubikzentimeter, war also den früher verwendeten Lösungen von Ferrichlorid und Ferrisulfat äquivalent und wie diese $^1/_{10}$ normal im Sinne der Reaktionsgleichung:

$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + KJ = Fe(C_2H_3O_2)_2 + KC_2H_3O_2 + J.$$

Zu ihrer Darstellung wurde aus 2 Litern $^1/_5$ normaler Eisenchloridlösung das Eisen durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, abgepresst und mit der erforderlichen Menge Essigsäure in Form von 99proz. Eisessig digeriert. Hierzu waren erforderlich, da die angewendete Eisenlösung $2 \times 55.88/5$ g oder 22.352 g Eisen enthielt, $2 \times (3 \times 59.86)/5$ g oder 71.832 g Essigsäure, statt welcher 72.55 g des genannten Eisessigs angewendet wurden.

Die Lösung des Niederschlags beanspruchte einige Wochen Zeit, war aber dann nahezu vollständig. Die Lösung wurde nach dem Verdünnen filtriert und auf Grund gewichtsanalytischer Bestimmung ihres Eisengehaltes zunächst auf $^1/_5$ normal verdünnt.

Die Analyse ergab in 10 ccm obiger Lösung = 0.1399 g Fe statt 0.11176 g, es mussten folglich die vorhandenen 1490 ccm auf

1865.15 ccm verdünnt werden; statt dessen wurde nur auf 1850 ccm verdünnt und abermals analysiert, 10 ccm ergaben nunmehr 0.1135 g Fe. Auf Grund dieser Analyse wurden 1800 ccm auf 1828.10 ccm verdünnt.

Zur Kontrolle wurden 10 ccm dieser Lösung mit 10 ccm Salzsäure und 3 g Kaliumjodid versetzt und nach Verlauf einer Stunde das ausgeschiedene Jod titriert. Erforderlich waren hierzu genau 20.0 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfat, entsprechend 0.11176 g Eisen, d. h. dem für 10 ccm $^1/_5$ n-Eisenlösung verlangten Eisengehalte. Durch Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser wurde im Falle des Bedarfs die $^1/_{10}$ normale Lösung bereitet.

Ferriacetat und Kaliumjodid, 1. in neutraler Lösung.

Ferriacetat und Kaliumjodid bewirken, wie schon ältere Angaben [1]) hervorheben, in neutraler Lösung keine Abscheidung von freiem Jod. Ein Gemisch $^1/_{10}$ normaler Lösungen von Ferriacetat und Kaliumjodid färbte Schwefelkohlenstoff kaum rötlich und als je 10 ccm beider Lösungen mit 80 ccm Wasser versetzt und 48 Stunden stehen gelassen wurden, färbte sich auf Zusatz von Stärkekleister die Lösung kaum dunkler.

Nach Zusatz von 1.3 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung waren zum Auftreten der Bläuung 13.1 ccm $^1/_{100}$ n-Jodlösung erforderlich, folglich war höchstens eine nicht mehr bestimmbare Spur Jod frei geworden.

Auch auf Zusatz eines bedeutenden Ueberschusses an Essigsäure wurden keine bestimmbaren Mengen von freiem Jod erhalten.

Dagegen wird bekanntlich auf Zusatz von Mineralsäuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, zu der Mischung von Ferriacetat und Kaliumjodid Jod frei, und es schien von Interesse, zu ermitteln, in welchem Maasse dies geschieht und welche Beziehung die so erhaltenen Werte zu den mit Eisenchlorid, bezw. Ferrisulfat erzielten zeigen.

---

1) So z. B. Topf, Zeitschr. f. anal. Chemie **26**, 299.

II. Ferriacetat, Kaliumjodid und Salzsäure.

1 Aeq. Ferriacetat, 1 Aeq. Kaliumjodid und steigende Mengen Salzsäure.

$1Fe(C_2H_3O_2)_3 + 1KJ + xHCl$ [1]). Volum 100 ccm.

Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge

x =	Zeit 1 St.	Zeit 18 St.	
1 HCl	—	22.2	
2 „	—	39.2	
3 „	27.9	43.3	
6 „	27.6	55.3	$1FeCl_3 + 1KJ = 57.5$
8 „	25.5	54.9	(18 St.)
9 „	25.5	—	
10 „	23.0	—	
15 „	21.0	—	
20 „	20.9	—	
30 „	20.4	—	

Bei Anwendung von 6 Mol. Salzsäure auf 1 Aeq. Ferriacetat und 1 Mol. Kaliumjodid wird also das Maximum erreicht, und zwar (nach 18 Stunden) annähernd die gleiche Menge von freiem Jod, wie aus 1 Mol. Eisenchlorid und 1 Mol. Kaliumjodid.

1 Aeq. Ferriacetat, 3 Aeq. Salzsäure und steigende Mengen Kaliumjodid.

$1Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3HCl + xKJ$. Volum 100 ccm.

Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge:

x =	Zeit 18 St.	48 St.	
1 KJ	43.3	49.0	$1FeCl_3 + 1KJ = 57.5$ (18 St.)
2 „	55.7	62.0	$1FeCl_3 + 1HJ = 63.2$
3 „	59.1	65.9	
4 „	—	68.7	
5 „	—	72.5	$1FeCl_3 + 1.5KJ = 72.3$
10 „	—	85.3	$1FeCl_3 + 2KJ = 83.3$
20 „	—	90.2	$1FeCl_3 + 2HJ = 90.9$

Als jedoch die Mischung von Ferriacetat und Salzsäure zuvor auf dem Wasserbade etwa 10 Minuten erhitzt war, wurden erhalten, bei sonst gleichen Bedingungen wie oben,

1) Die angewendete Säure war hier meist ½ normal.

Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge:

x =	Zeit 1 St.	
1 KJ	37.1	$1FeCl_3 + 1KJ = 37.6$ (1 St.)
2 „	52.4	
3 „	58.8	
5 „	59.5	$1FeCl_3 + 2KJ = 59.8$ (1 St.)
10 „	60.8	

Es war also hier schon nach einer Stunde mit 1KJ derselbe Gleichgewichtszustand, wie wenn Eisenchlorid angewendet worden wäre, mit 5KJ der gleiche, wie mit Eisenchlorid und 2KJ, während ohne Erwärmen die entsprechende Zahl erst in 48 Stunden und mit 10KJ erhalten werden konnte.

Das Erhitzen auf dem Wasserbade geschah in einem Kochkölbchen, dass mit einem Rückflusskühler in Verbindung stand.

Eine ähnliche fördernde Wirkung des Erwärmens ergaben Versuche mit Ueberschuss von Salzsäure.

1 Aeq. Ferriacetat, 1 Mol. Kaliumjodid und x Mol. Salzsäure.

$1Fe(C_2H_3O_2)_3 + 1KJ + xHCl$. Volum 100 ccm.

Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge:

	Nach dem Erwärmen		Ohne Erwärmen	
x =	Zeit 1 St.	24 St.	1 St.	48 St.
3 HCl	37.1	52.3	27.9 [1])	49.0 [1])
4 „	45.5	59.4	—	—
5 „	52.9	—	—	—
6 „	54.8	67.3	27.6 [1])	65.9 [1])
9 „	52.6	65.3	25.4 [1])	65.7
60 „	—	61.3 [2])	—	61.3 [2])

Da aus den oben mitgeteilten Zahlen hervorgeht, dass die Umsetzung zwischen Ferriacetat und Salzsäure nur langsam verläuft, so wurden weitere Versuchsreihen ausgeführt, in denen der Einfluss der Temperatur, der Konzentration der Säure, sowie der der Zeit hauptsächlich berücksichtigt wurden.

Es hatte sich ferner ergeben, dass die Umsetzung zwischen Ferriacetat und Salzsäure weit rascher ihren Endzustand erreicht,

1) Hier wurde die Säure $^1/_{10}$ normal zugefügt.

2) Mit 5fach normaler Säure; Zeitdauer in beiden Fällen 24 Stunden.

wenn die Mischung beider einige Zeit erhitzt wird. Es schien weiter von Einfluss auf das Endergebnis zu sein, ob die betreffende Menge an Säure in verdünnter oder konzentrierter Form zugefügt wird; in letzterem Falle war ein rascherer Umsatz erhalten worden.

Es wurden daher Versuchsreihen in der Weise ausgeführt, dass die Ferriacetatlösung nach Zusatz der Salzsäure zunächst im Kölbchen auf dem Wasserbade 10 Minuten lang mit aufgesetztem Rückflusskühler (um einen Verlust an Essigsäure durch Verflüchtigung zu verhüten) erhitzt und nach erfolgter Abkühlung mit Kaliumjodid versetzt wurde.

Ferriacetat und Kaliumjodid wurden in $^1/_{10}$ normaler Lösung abgemessen, die Salzsäure war, wenn nicht anders angegeben, auch in diesen Versuchen, $^1/_2$ normal; das Gesamtvolum betrug 100 ccm.

Zeitlicher Verlauf der Einwirkung

von 1 Aeq. Ferriacetat $Fe(C_2H_3O_2)_3$ + 3 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Kaliumjodid.

Gesamtvolum 100 ccm.

10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(C_2H_3O_2)_3$ + 30 ccm $^1/_{10}$ n-HCl + 10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ + 50 ccm H_2O.

I. Ohne Erwärmen; Temperatur 10—12 °.

II. Nach vorherigem Erwärmen der Mischung von Ferriacetat und Salzsäure auf dem Wasserbade während 10 Minuten.

	Menge des freigewordenen Jods in Proz. der theor. Menge			Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 St.	
Zeit	I.	II.		I.	II.
15 Min.	22.3	23.5		89.2	94.0
30 „	25.3	26.5		12.0	12.0
1 St.	27.9	29.1 [1])		5.2	5.2
2 „	30.3	31.8		2.4	2.7
4 „	33.6	34.5		1.65	1.35
6 „	33.8	36.2		0.1	0.85
8 „	34.4	37.0		0.3	0.4
18 „	43.3	44.5		0.89	0.75
24 „	46.8	48.0		0.583	0.583
48 „	49.0	51.5		0.091	0.145
1080 „ (45 Tage)	59.1	60.0	$1FeCl_3 + 1KJ = 59.9$	0.0098	0.0082

1) Hier war die Säure nur $^1/_{10}$ normal; mit $^1/_2$ normaler Säure wurden 37.1 Prozente erhalten. (Vgl. oben.)

Die vorstehenden Zahlen lassen erkennen, dass die Reaktion sich in den ersten Stunden zwar sehr viel rascher vollzieht, als später, aber doch noch lange fortschreitet, so dass ein Endzustand erst in Wochen erreicht wird. Sie zeigen ferner, dass mit der Zeit der Einfluss der anfänglichen Erwärmung mehr und mehr zurücktritt, so dass er nach 45 Tagen nahezu verschwindet. Es war anzunehmen, dass hiermit auch angenähert der Gleichgewichtszustand erreicht ist und dass die nach Ablauf dieser Zeit erhaltenen Werte mit den Endzuständen früherer Reihen verglichen werden können.

Es wurden daher einige Versuchsreihen ausgeführt, in denen je 1 Aeq. Ferriacetat, 1 Mol. Kaliumjodid und 3, bezw. 6 und 9 Mol. Salzsäure auf einander einwirkten und zwar

10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(C_2H_3O_2)_3$ + 10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ + 6 (bezw. 12 und 18) ccm $^1/_2$ n-HCl, je in 100 ccm Volum,

doch in etwas verschiedener Weise, nämlich:

I. Die Ferriacetatlösung blieb mit der Salzsäure 43 Tage stehen, dann wurde Kaliumjodid zugefügt und nach weiteren 2 Tagen das freigewordene Jod bestimmt.

II. Das Kaliumjodid wurde der Mischung sofort zugefügt und nach 45 Tagen das Jod titriert.

III. Ferriacetat und Salzsäure wurden 10 Minuten am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, dann das Kaliumjodid zugegeben und nun ebenfalls 45 Tage stehen gelassen.

Es wurden erhalten aus

1 Aeq. $Fe(C_2H_3O_2)_3$ + 1 Mol. KJ + x Mol. HCl.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theor. Menge:

Mol. HCl	I.	II.	III.	$FeCl_3$ + KJ	$FeCl_3$ + HJ
3	56.71	59.64	60.04	59.9	—
6	65.60	68.23	68.83	—	64.6 [1])
9	65.60	67.63	67.82	—	—

1) Diese Zahl giebt den Gleichgewichtszustand nach nur 26 Stunden, es ist also leicht möglich, dass der wirkliche Endzustand etwas höher liegt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass in der That nach Ablauf der gedachten Zeit die verschiedenen Verfahren sehr nahe das gleiche Resultat liefern; als das förderlichste erscheint das Erhitzen des Acetats mit der Säure und der Zusatz von Kaliumjodid sofort nach der Abkühlung der Mischung (III), während ein Zufügen des Kaliumjodids gegen Ende der Versuchsperiode etwas zu niedere Werte liefert (I). Namentlich aber beweisen diese Versuche, dass in der That bei hinreichend langer Einwirkung Ferriacetat und Salzsäure die gleiche Jodmenge in Freiheit setzen, wie Eisenchlorid, und zwar bei dem Verhältnis 1 Aeq. Ferriacetat auf 3 Mol. Salzsäure die dem System $1FeCl_3 + 1KJ$ entsprechende, bei 1 Aeq. Ferriacetat auf 6 Mol. Salzsäure aber annähernd die gleiche Menge, wie sie aus dem System $1FeCl_3 + 1HJ$ erhalten wird. Es wird also in beiden Fällen die Essigsäure durch die Salzsäure, bezw. Jodwasserstoffsäure so gut wie vollständig verdrängt, was sich aus der Avidität der drei Säuren ($HCl = 98$, $HJ = 79$, $HC_2H_3O_2 = 1.23$, wenn $HNO_3 = 100$) leicht erklärt.

III. Ferriacetat, Kaliumjodid und Schwefelsäure.

Analog wie in den vorstehenden Versuchen mit Salzsäure war auch für Ferriacetat und Schwefelsäure vorauszusehen, dass eine Jodabscheidung aus Kaliumjodid statthat, die mit steigendem Gehalte an Schwefelsäure schliesslich die Werte erreicht oder sich ihnen doch stark nähert, die mit Ferrisulfat und Kaliumjodid, bezw. Jodwasserstoff erhalten wurden.

Zunächst sollte eine Anzahl von Versuchen ungefähren Aufschluss über den Verlauf der Reaktion geben. In denselben gelangten je 1 Aeq. Ferriacetat, 1 Mol. Kaliumjodid und 3, 6, 9, 20 und 30 Aequivalente Schwefelsäure zur gegenseitigen Einwirkung, je in 100 ccm Gesamtvolum. Die Säure wurde teils in $^1/_{10}$ normaler Stärke zugefügt, teils bei den Versuchen mit 9, 20 und 30 Aeq., in $^1/_2$ normaler. Die Versuche der Reihe I. geschahen wie gewöhnlich in der Kälte, in denen der Reihe II. wurden die Eisenlösung und Schwefelsäure zuvor 10 Minuten mit einander auf dem Wasserbade erwärmt.

1 Aeq. Ferrisulfat, $Fe(C_2H_3O_2)_3$, 1 Mol. Kaliumjodid und x Aeq. Schwefelsäure, $\frac{H_2SO_4}{2}$. Volum 100 ccm.

Freigewordenes Jod in Prozenten der theor. Menge:

Aeq. $\frac{H_2SO_4}{2}$	Zeit 1 Stunde		48 Stunden	
	I.	II.	I.	II.
3	13.6	15.3	33.7	36.9
6	12.43	15.0	36.9	37.5
9	9.99	14.5	36.0	34.9
20	9.96	—	30.2	—
30	9.90	—	30.1	—

In diesen Versuchen fällt die geringe Vermehrung auf, welche die Menge des freigewordenen Jodes durch das Erwärmen erfährt, sowie der Rückgang oder die nur unerhebliche Steigerung durch Vermehrung der Säure auch bei nur 6 und 9 Aeq. Der Grund hierfür liegt wohl in einer zunächst auftretenden Zwischenreaktion, die sich auch äusserlich zu erkennen giebt. Versetzt man nämlich die klare, tief schwarzrote Lösung des normalen Ferriacetates mit 1 bis 6 Aeq. Schwefelsäure (in Form von $^1/_{10}$-normaler Säure) auf 1 Aeq. Acetat, so entsteht ein ockerfarbener Niederschlag, dessen Menge um so grösser zu sein scheint, je grösser der Säurezusatz innerhalb der angegebenen Grenzen ist. Nach einiger Zeit verringert sich die Fällung mehr und mehr und ist bei 6 Aeq. Schwefelsäure nach Verfluss einiger Stunden ganz verschwunden. Bei 9 und mehr Aeq. Schwefelsäure trat der Niederschlag überhaupt nicht auf.

Eine Untersuchung der Fällung ergab nun, dass dieselbe fast ganz aus Eisenhydroxyd besteht mit einem geringen Gehalte an Schwefelsäure [1]).

Es wurden 50 ccm $^1/_{10}$ n-Ferriacetatlösung mit 150 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure versetzt, umgeschüttelt und auf 500 ccm verdünnt. Nach kurzer Zeit wurde durch ein trockenes Faltenfilter abfiltriert; die Flüssigkeit geht stets trüb durch, mittelst eines kleinen Kunstgriffs lässt sich aber ein klares Filtrat erhalten: fügt man nämlich zu derselben einige Schnitzel Filtrierpapier und schüttelt einige Minuten stark, so reisst der Papierbrei den fein suspendierten Niederschlag mit nieder und man erhält das Filtrat vollständig klar.

1) Auch Salzsäure fällt unter gewissen Bedingungen aus Ferriacetatlösung basische Niederschläge.

In je 100 ccm des Filtrates wurden Eisen und Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt.

I. 100 ccm lieferten 0.0430 g Fe_2O_3, entspr. 0.3011 g Fe, und 0.3456 g $BaSO_4$, entspr. 0.1423 g SO_4.

II. 100 ccm ergaben 0.0422 g Fe_2O_3, entspr. 0.02955 g Fe, und 0.3476 g $BaSO_4$, entspr. 0.1440 g SO_4.

Im Mittel waren also enthalten in 100 ccm des Filtrates 0.02983 g Fe und 0.1432 g SO_4, und in der ganzen Menge der Lösung (500 ccm) 0.14915 g Fe und 0.7160 g SO4.

Die angewandten 500 ccm $^1/_{10}$ n-Ferriacetatlösung enthielten

50×0.005588 g =	0.27940 g Fe,
davon gelangten ins Filtrat	0.14915 „ „
im Niederschlag blieben	0.13025 g Fe.

Es war also zunächst bei einem Verhältnis von 1 Aeq. Ferriacetat auf 3 Aeq. Schwefelsäure fast die Hälfte des Eisens in unlöslicher Form abgeschieden worden.

In der gesamten Flüssigkeit von 500 ccm waren ferner enthalten 150 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure,

also 150×0.004791 g =	0.71865 g SO_4
wovon im Filtrat	0.71600 „ „
mithin im Niederschlage	0.00265 g SO_4

oder höchstens eine geringfügige Menge.

Da es nun immerhin möglich, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich erschien, dass im Niederschlage auch noch basisches Acetat enthalten sei, wurde die Essigsäure im Filtrate acidimetrisch ermittelt.

Zu diesem Zwecke wurden 150 ccm des Filtrates mit Phenolphtaleïn versetzt, sodann $^1/_5$ n-NaOH bis zur Rötung zugegeben, auf ein bestimmtes Volum verdünnt, abfiltriert und in einem bestimmten Teile der Ueberschuss des Alkalis wieder mit $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure zurückgemessen.

Erforderlich waren für 150 ccm Filtrat 46.2 ccm $^1/_5$ n-NaOH; es wurde auf 200 ccm verdünnt und in 100 ccm des Filtrates das überschüssige Alkali mit 0.1 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure neutralisiert; es brauchten also 150 ccm = 46.2 ccm $^1/_5$ n-NaOH
zurücktitriert mit 2×0.1 ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 = 0.1 ccm „ „
mithin verbraucht = 46.1 ccm $^1/_5$ n-NaOH

Dies ergiebt für die Gesamtmenge von 500 ccm = $\frac{500}{150} \times 46.1$ = 153.7 ccm $^1/_5$ n oder 307.4 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH.

Nun beanspruchen, unter der Voraussetzung, dass die sämtliche Säure ins Filtrat gelangt ist,

50 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(C_2H_3O_2)_3$ = 50 × 3	=	150.0 ccm	$^1/_{10}$ n-NaOH
150 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure	=	150.0 ccm	„ „
zusammen	=	300.0 ccm	$^1/_{10}$ n-NaOH
während verbraucht wurden		307.4 ccm	„ „

Es ist also der Schluss gerechtfertigt, dass der auf Zusatz von Schwefelsäure zu neutralem Ferriacetat im Verhältnis von 3 Aeq. Schwefelsäure auf 3 Aeq. Essigsäure ausfallende Niederschlag im wesentlichen aus Ferrihydroxyd besteht, also zunächst die Reaktion

$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3HOH = Fe(OH)_3 + 3C_2H_4O_2$$

sich bemerkbar macht. Das spätere Abnehmen bezw. gänzliche Verschwinden des Niederschlages beruht dann auf seiner Ueberführung in Sulfat, und es ist somit zu erwarten, dass bei genügend langer Versuchsdauer sich die Werte für das freigewordene Jod denen nähern, wie sie mit Ferrisulfat und Kaliumjodid erhalten werden.

Um den Einfluss der Zeit auf diesen Umsatz kennen zu lernen, wurden daher nachstehende Versuchsreihen ausgeführt.

Zeitlicher Verlauf der Einwirkung

von 1 Aeq. Ferriacetat, $Fe(C_2H_3O_2)_3$, und 3 Aeq. Schwefelsäure, $\frac{H_2SO_4}{2}$, auf 1 Mol. Kaliumjodid. Gesamtvolum 100 ccm.

10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(C_2H_3O_2)_3$ + 30 ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 + 10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ + 50 ccm H_2O.

I. Ohne Erwärmen.

II. Nach vorherigem Erwärmen der Michung von Ferriacetat und Schwefelsäure auf dem Wasserbade während 10 Minuten.

Zeit	Menge des freigewordenen Jodes in Proz. der theor. Menge			Zunahme an freiem Jod ber. auf je 1 St.	
	I.	II.	$1Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 1KJ$	I.	II.
15 Min.	6.0	7.6	11.4	24.0	30.4
30 „	9.4	10.5	14.0	13.6	11.6
1 St.	13.6	15.3	19.0	8.4	9.6
2 „	15.2	16.9	24.0	1.6	1.6
4 „	17.8	19.2	28.0	1.3	1.15
6 „	19.9	20.9	30.0	1.05	0.85
8 „	20.8	22.0	31.4	0.45	0.55
18 „	27.3	30.0	36.4	0.65	0.80
24 „	31.5	33.0	38.6	0.70	0.55
48 „	33.7	36.9	39.6	0.091	0.15
1080 „	41.5	42.0	—	0.0075	0.005

Wie ein Vergleich mit den beigesetzten, einer früheren Tabelle entnommenen Zahlen für die Reaktion zwischen 1 Aeq. Ferrisulfat und 1 Mol. Kaliumjodid zeigt, bleiben die mit Ferriacetat und Schwefelsäure erhaltenen Werte zunächst hinter jenen zurück, erreichen sie aber nach sehr langer Zeit, ein Verhalten, das sich ganz entsprechend bei den Versuchen mit Ferriacetat und Salzsäure einerseits und Ferrichlorid andererseits ergeben hat.

Es wurden hier noch einige Versuche über die Wirkung einer Steigerung des Zusatzes von Kaliumjodid auf die Reaktion angeschlossen.

1 Aeq. Ferriacetat, $Fe(C_2H_3O_2)_3$, 3 Aeq. Schwefelsäure, x Mol. Kaliumjodid.

Volum 100 ccm.

I. Ohne Erwärmen.

II. Ferriacetatlösung mit der Schwefelsäure 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt.

10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(C_2H_3O_2)_3$ + 30 ccm $^1/_{10}$ n-$\frac{H_2SO_4}{2}$ + 1 (2, 3, 5, 10, 20) mg-Mol. KJ + H_2O auf 100 ccm.

Mengen des freigewordenen Jodes in Prozenten der theor. Menge

	Zeit 1 Stunde	Zeit 48 Stunden		
Mol. KJ	II.	I.	II.	
1	15.3	33.7	36.9	$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + KJ = 39.4$
2	28.4	51.0	51.8	
3	37.3	60.0	62.1	
5	47.6	67.4	67.8	$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 2KJ = 67.7$
10	55.9	73.7	73.9	
20	—	75.8	—	

Es werden also ähnlich wie mit Salzsäure und Ferriacetat Werte erreicht, welche sich denen des Ferrisulfates nähern, jedoch erst nach erheblich längerer Versuchsdauer.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Ferriacetat.

Während, wie schon erwähnt, Ferriacetat aus Kaliumjodid kein Jod in Freiheit setzt, findet unter sonst gleichen Bedingungen aus Jodwasserstoff eine Jodabscheidung statt. Um die Grösse dieser

Reaktion in ihrer Abhängigkeit von der Menge des Jodwasserstoffs und der Zeit ungefähr kennen zu lernen, wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, in der je 1 Aeq. Ferriacetat und wachsende Aequivalente Jodwasserstoff bei gleichbleibendem Volum 1 Stunde und 48 Stunden aufeinander einwirkten.

10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(C_2H_3O_2)_3$ + 10 (20, 30, 40, 50, 60) ccm $^1/_{10}$ n-HJ, bezw. 50 (75, 90) ccm $^1/_5$ n-HJ, + H_2O auf 100 ccm Gesamtvolum.

	Freigewordenes Jod in Prozenten der theor. Menge			Zunahme an fr. Jod für je 1 Mol. HJ	
Mol. HJ	Zeit 1 St.	48 St.	$FeCl_3$ + 1HJ	Zeit 1 St.	48 St.
1	18.3	25.3	63.2	18.3	25.3
2	43.4	52.1	90.9	25.1	26.8
3	48.2	74.0	95.4	4.8	21.9
4	50.7	87.3	97.0	2.5	13.3
5	51.3	94.5	98.5	0.6	7.2
10	58.0	99.8	99.0	1.34	1.06
15	65.6	100.4	100.8	1.52	0.12
18	71.8	100.0	—	2.1	0.13

Die beigesetzten Werte für $FeCl_3$ + xHJ lassen erkennen, wieviel geringer bei kleineren Mengen von Jodwasserstoff die Einwirkung von Ferriacetat auf Jodwasserstoff ist, als jene des Eisenchlorids.

Es war nun auch hier wieder zu erwarten, dass ein Zusatz von Salzsäure, bezw. Schwefelsäure zu dem Ferriacetat die betr. Werte denen nähern würde, wie sie mit Ferrichlorid und Ferrisulfat erhalten werden. Die nachstehenden Versuche ergeben in der That eine solche Annäherung, wie die beigesetzten Zahlen der früheren Tabellen zeigen.

1 Aeq. Ferriacetat, 1 Mol. Jodwasserstoff und x Mol. Salzsäure.

Gesamtvolum 100 ccm.

10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(C_2H_3O_2)_3$ + 30 (60) ccm $^1/_{10}$ n-HCl, bezw. 18 ccm $^1/_2$ n-HCl, + 10 ccm $^1/_{10}$ n-HJ + H_2O auf 100 ccm Volum.

Freigewordenes Jod in Prozenten der theor. Menge:

Mol. HCl			$FeCl_3$ + HJ
	Zeit 1 St.	48 St.	18 St.
3	32.8	57.5	63.2
6	33.5	66.8	—
9	33.3	66.5	—

1 Aeq. Ferriacetat, 1 Mol. Jodwasserstoff und x Aeq. Schwefelsäure.

Gesamtvolum 100 ccm.

10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(C_2H_3O_2)_3$ + 10 ccm $^1/_{10}$ n-HJ + 30 (60) ccm $^1/_{10}$ n-HCl, bezw. 18 ccm $^1/_2$ n-HCl + H_2O auf 100 Volum.

Freigewordenes Jod in Prozenten der theor. Menge:

Aeq. $\frac{H_2SO_4}{2}$			$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + HJ$
	Zeit 1 Stunde	48 Stunden	Zeit 18 Stunden
3	15.1	36.4	
6	12.6	37.4	39.4
9	11.2	37.1	

Ueber den Einfluss der Konzentration auf die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden.

Wie schon früher erkannt wurde, äussert sich der Einfluss der Konzentration auf den Verlauf der genannten Reaktion im allgemeinen in der Richtung, dass mit wachsender Verdünnung die Jodabscheidung abnimmt und schliesslich ganz aufhört.

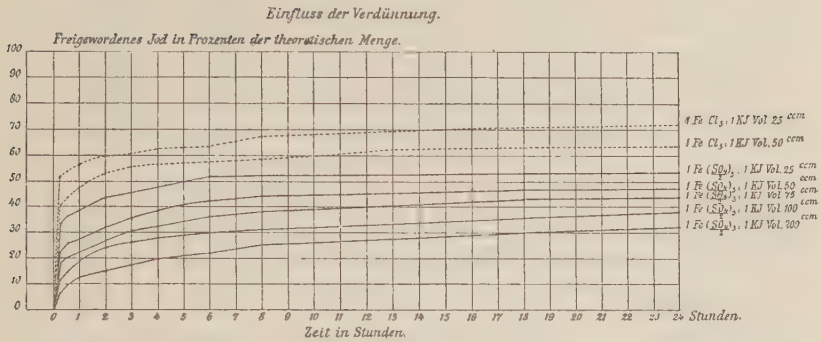
Seubert und Dorrer[1]) haben für die Konzentrationen 25, 50, 100 und 200 ccm den zeitlichen Verlauf der Einwirkung von 1$FeCl_3$ auf 1KJ untersucht und gefunden, dass mit wachsender Verdünnung der Prozess etwas verlangsamt wird, dass also die betreffenden Kurven (siehe Kurventafel V) weniger steil ansteigen, als bei stärkerer Konzentration, jedoch insofern den gleichen Charakter zeigen, als in den ersten Stunden der Prozess in der Hauptsache verläuft.

Die im Endzustande abgeschiedene Menge freien Jodes ist auch etwas geringer als in den höheren Konzentrationen.

---

1) Vgl. Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 419 u. ff.

Kurventafel V.



Der fördernde Einfluss eines Ueberschusses von Kaliumjodid erhält sich auch bei Verdünnung noch in ähnlicher Weise, doch steigen auch hier die Zeitkurven etwas allmählicher an und der Ueberschuss von Kaliumjodid macht sich zunächst im Endzustande in verdünnten Lösungen weniger geltend als in konzentrierten, erhält sich aber dafür länger.

Das gleiche zeigt sich auch bei Ferrisulfat.

Die nachstehenden Versuchsreihen enthalten zunächst den Einfluss der Verdünnung auf den zeitlichen Verlauf der Einwirkung zwischen je 1 Aeq. Ferrisulfat und Kaliumjodid für die Volumina 25, 50, 75, 100 und 200 ccm, sowie ferner den Fortgang der Reaktion mit der Zeit bei wachsenden Mengen von Kaliumjodid in einem Volum von 200 ccm.

Einwirkung von 1 Aeq. Ferrisulfat = $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf 1 Mol. Kaliumjodid bei wechselndem Volum.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theor. Menge.

Zeit	25 ccm	50 ccm	75 ccm	100 ccm [1])	200 ccm
15 Min.	33.2	22.8	18.2	11.4	6.1
30 „	36.4	26.0	20.5	14.0	9.4
1 St.	38.5	27.9	22.5	19.0	12.6
2 „	43.6	32.0	27.0	24.0	15.0
3 „	45.3	35.9	31.7	26.6	—
4 „	48.0	38.5	32.8	28.0	20.0

1) Den früheren Tabellen entnommen.

Zeit	25 ccm	50 ccm	75 ccm	100 ccm	200 ccm
6 St.	52.0	42.8	36.6	30.0	23.2
8 „	52.6	44.5	38.7	31.4	25.4
18 „	53.5	47.4	43.2	36.4	30.7
24 „	53.8	47.6	43.5	38.6	32.5
48 „	54.3	48.6	44.3	39.6	35.3
170 „	54.3	51.9	46.9	39.6	35.4

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf 1 Stunde, und Prozente der theoretischen Menge bei einem Volum von

Für das Zeitintervall	25 ccm	50 ccm	75 ccm	100 ccm	200 ccm
0—15 Min.	132.8	91.2	72.8	45.6	24.4
15—30 „	12.8	12.8	9.2	10.4	13.2
30'—1 St.	4.2	3.8	4.0	10.0	6.4
1—2 „	5.1	4.1	4.5	5.0	2.4
2—3 „	1.7	3.9	4.7	2.6	2.5
3—4 „	2.7	2.6	1.1	1.4	2.5
4—6 „	2.0	2.15	1.9	1.0	1.6
6—8 „	0.3	0.85	1.05	0.7	1.1
8—18 „	0.09	0.29	0.45	0.5	0.53
18—24 „	0.05	0.03	0.05	0.37	0.30
24—48 „	0.02	0.04	0.03	0.04	0.12
48—170 „	—	0.027	0.02	—	0.001

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theor. Menge bei einem Gesamtvolum von 200 ccm und bei Anwendung von $1Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf

Zeit	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	10 KJ
15 Min.	6.1	15.6	23.1	35.3	42.7	74.9
30 „	9.4	20.4	30.2	41.3	51.6	80.4
1 St.	12.6	27.3	39.0	51.5	60.1	87.6
2 „	15.0	32.5	47.5	59.9	69.4	90.0
4 „	20.0	38.9	55.6	70.0	80.0	93.1
6 „	23.2	45.2	61.6	73.8	81.7	94.1
8 „	25.4	47.1	64.0	76.4	83.1	94.3
18 „	30.7	55.7	71.9	82.3	88.6	94.5
24 „	32.5	56.8	72.3	84.0	89.0	94.4
48 „	35.3	56.9	76.8	84.7	89.1	94.7
240 „	35.4	—	—	—	—	—

Der Vergleich mit den entsprechenden Werten für das Volum von 100 ccm ergiebt, dass mit der Verdünnung auf's Doppelte eine

Verminderung des freigewordenen Jodes stattgefunden hat, die sich namentlich in der ersten Zeit und bei den Versuchen mit einem geringen Zusatz an Kaliumjodid bemerklich macht, weniger stark im Endzustand und bei grossem Ueberschuss an Jodid.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich hinsichtlich der beschleunigenden Wirkung des Kaliumjodids in der Zeiteinheit, namentlich in den ersten 15 Minuten.

Zunahme an freiem Jod in Prozenten der theor. Menge, berechnet auf je eine Stunde, für das Gesamtvolum 200 ccm und 1$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf

Für das Zeitintervall	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	10 KJ
0—15 Min.	24.4	62.4	92.4	141.2	170.8	299.6
15—30 „	13.2	19.2	28.4	24.0	35.6	22.0
30'—1 St.	6.4	13.8	17.6	20.4	17.0	14.4
1—2 „	2.4	5.2	8.5	8.4	9.3	2.4
2—4 „	2.5	3.2	4.05	5.05	5.3	1.55
4—6 „	1.6	3.15	3.0	1.9	0.85	0.50
6—8 „	1.1	0.95	1.2	1.3	0.70	0.1
8—18 „	0.55	0.86	0.79	0.59	0.55	0.02
18—24 „	0.30	0.18	0.07	0.28	0.07	0.02
24—48 „	0.11	0.004	0.18	0.03	0.00	0.01

Es wurde sodann noch für stärkere Verdünnung die nach 48 Stunden vorhandene Menge an freiem Jod ermittelt. Die hierbei erhaltenen Werte sind nachstehend mit den für Eisenchlorid und Kaliumjodid gefundenen zusammengestellt:

Freigewordenes Jod in Proz. der theor. Menge:

Volum:	1$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 1KJ	1$FeCl_3$ + 1KJ
25 ccm	54.3	75.2
50 „	48.6	68.5
75 „	44.3	—
100 „	39.6	59.9
200 „	35.3	50.6
500 „	14.4	41.0
1000 „	11.5	28.1
1500 „	5.9	13.3
2000 „	3.8	—
3000 „	1.2	5.35
4000 „	0.8	1.25
5000 „	Spur	—

Bei einer Verdünnung auf 500 ccm fand bei Ferrisulfat eine starke Trübung durch Abscheidung von basischem Salz statt, woraus sich der unverhältnismässig starke Rückgang an freiem Jod bei diesem Volum erklärt.

Es erschien nun wünschenswert, die Versuche über den Einfluss der Konzentration noch auszudehnen und zu ergänzen, um so festzustellen, ob und wie weit ein Ueberschuss an Jodid durch eine Verminderung des Volums ersetzt werden kann. Da diese Frage namentlich von praktischer Bedeutung für die jodometrische Bestimmung des Eisens in der Analyse erschien, erstreckten sich die diesbezüglichen Versuche nicht nur auf die Endzustände, sondern auch auf die Zeitdauer von einer Stunde, da dies die bei den analytischen Bestimmungen nach diesem Verfahren meist eingehaltene Zeitdauer ist.

Die Versuche umfassten die Volumina 10 ccm (das kleinste praktisch in Frage kommende) bis zu 200 ccm, über welches hinaus bei gewöhnlichen Versuchen kaum gegangen werden dürfte.

Die Ausführung der Versuche geschah übereinstimmend mit den früheren in der Weise, dass die erforderliche Menge Kaliumjodid in $^1/_{10}$ normaler oder für die stärksten Konzentrationen in $^1/_5$ normaler, normaler und doppelt normaler Lösung abgemessen und in Stöpselflaschen von passender Grösse mit der berechneten Menge Wasser verdünnt wurde; hierzu liess man die Ferrisulfatlösung in $^1/_{10}$, bezw. $^1/_5$ normaler Lösung hinzufliessen. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde das freigewordene Jod mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung direkt titriert.

Als Beispiel seien hier nur die Versuchseinzelheiten der Reihe 1 Aeq. $FeCl_3$: 10 Mol. KJ wiedergegeben:

1 Aeq. Ferrichlorid (= $FeCl_3$) und 10 Mol. KJ.

Volum								
10 ccm	=	5 ccm	$^1/_5$ n-$FeCl_3$	+	5 ccm	2 n-KJ		
15 „	=	5 „	„ „	+	10 „	n-KJ		
20 „	=	10 „	$^1/_{10}$ n-$FeCl_3$	+	10 „	„		
25 „	=	10 „	„ „	+	10 „	„	+ 5 ccm	H_2O

Volum												
30 ccm	= 10 ccm	$^1/_{10}$ n-$FeCl_3$	+ 20	„	$^1/_2$ n-KJ							
40 „	= 10 „	„	+ 20	„	„	„	+	10 ccm	H_2O			
50 „	= 10 „	„	+ 20	„	„	„	+	20	„	„		
60 „	= 10 „	„	+ 50	„	$^1/_5$ n-KJ							
70 „	= 10 „	„	+ 50	„	„	„	+	10	„	„		
80 „	= 10 „	„	+ 50	„	„	„	+	20	„	„		
90 „	= 10 „	„	+ 50	„	„	„	+	30	„	„		
100 „	= 10 „	„	+ 50	„	„	„	+	40	„	„		
150 „	= 10 „	„	+ 50	„	„	„	+	90	„	„		
200 „	= 10 „	„	+ 50	„	„	„	+	140	„	„		

Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von

1 Aeq. Ferrichlorid = $FeCl_3$ auf

Volum	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	10 KJ
Zeitdauer 1 Stunde.						
10 ccm	74.9	95.0	98.7	98.9	99.2	99.8
15 „	66.5	93.7	97.9	98.2	98.5	99.0
20 „	58.0	91.2	97.0	97.5	98.0	98.6
25 „	56.1	89.3	95.9	97.0	97.8	98.3
30 „	54.0	87.2	94.2	96.7	97.6	98.0
40 „	50.6	83.4	93.0	95.8	96.8	97.7
50 „	47.8	79.0	89.8	95.6	96.2	97.5
60 „	45.9	75.4	86.5	93.1	94.9	97.3
70 „	44.1	71.7	82.9	90.4	93.9	97.1
80 „	41.4	67.9	79.7	87.8	92.4	96.9
90 „	39.6	63.8	76.2	85.0	91.3	96.7
100 „	37.6	59.8	73.9	82.8	89.6	95.9
150 „	29.2	52.3	64.0	75.4	83.4	92.9
200 „	21.9	44.8	55.6	68.5	77.7	89.3
Zeitdauer 48 Stunden (Endzustand).						
10 ccm	82.9	97.8	98.2	99.1	99.5	100
15 „	80.9	95.8	97.2	98.5	98.7	99.6
20 „	79.8	94.2	97.0	97.2	97.8	98.8
25 „	77.9	93.0	96.8	96.9	97.7	98.6
30 „	75.6	91.9	96.4	96.7	97.6	98.4
40 „	72.1	90.5	95.8	96.2	97.4	98.1
50 „	68.8	89.5	95.6	96.0	96.9	97.9
60 „	65.4	89.0	95.0	95.7	96.7	97.3
70 „	64.1	88.5	94.1	95.3	96.5	96.8

Volum	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	10 KJ
80 „	62.3	87.9	93.6	94.6	96.2	96.4
90 „	61.2	87.0	93.1	94.3	95.8	96.2
100 „	60.0	86.7	92.0	94.1	95.2	96.0
150 „	55.2	82.3	88.9	92.1	93.5	95.1
200 „	50.7	78.1	85.3	89.9	92.2	94.8

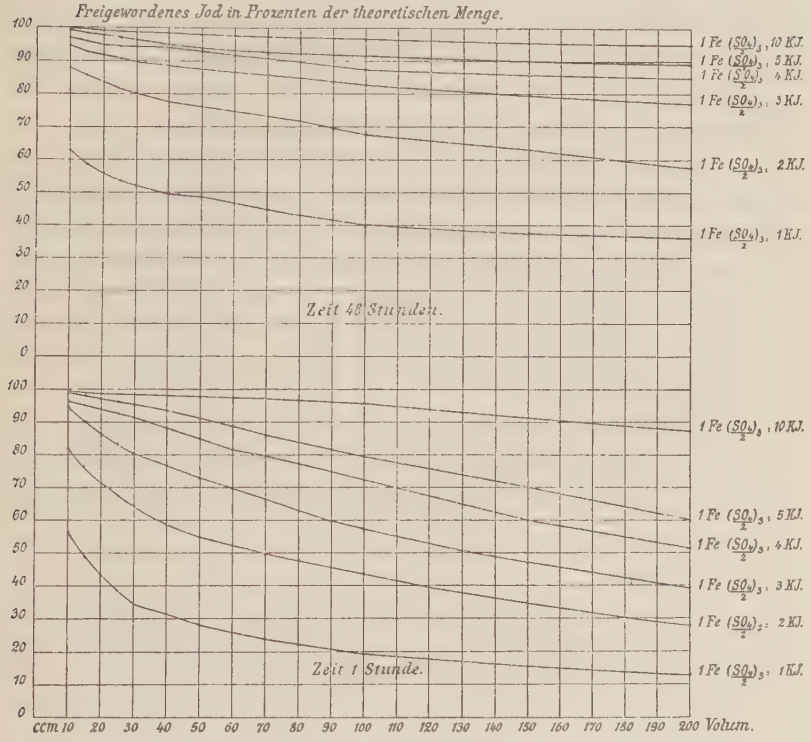
Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von

1 Aeq. Ferrisulfat = $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf

Volum	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	10 KJ
	Zeitdauer 1 Stunde					
10 ccm	55.9	81.8	94.5	96.1	99.1	99.4
15 „	48.7	77.0	90.2	95.0	98.6	98.7
20 „	43.0	72.4	87.0	93.8	97.2	98.6
25 „	38.5	68.9	83.5	92.0	96.0	98.4
30 „	34.2	65.6	80.1	91.1	95.1	98.3
40 „	31.2	58.8	77.0	88.6	93.2	98.1
50 „	27.9	54.9	73.1	84.9	90.9	97.8
60 „	25.3	52.6	69.3	81.8	88.8	97.6
70 „	23.7	49.9	66.2	80.0	86.2	97.3
80 „	21.5	47.0	62.1	77.2	84.0	96.6
90 „	20.8	45.1	59.1	75.0	81.5	96.4
100 „	19.0	42.7	56.0	71.6	79.5	95.7
150 „	15.5	34.9	47.1	61.0	70.0	91.7
200 „	12.6	27.3	39.0	51.5	60.1	87.6
	Zeitdauer 48 Stunden.					
10 ccm	62.8	88.0	94.8	96.9	99.3	99.6
15 „	58.5	85.1	92.5	95.7	98.8	99.1
20 „	55.4	83.5	91.7	94.8	97.8	98.8
25 „	53.2	81.7	90.5	94.6	97.3	98.6
30 „	52.0	80.5	89.8	94.4	95.6	98.4
40 „	49.7	77.7	88.9	94.2	94.6	98.2
50 „	48.6	76.2	87.8	93.2	94.2	98.0
60 „	46.8	74.7	86.6	91.7	93.0	97.8
70 „	44.6	73.1	85.4	90.9	92.7	97.7
80 „	42.2	71.2	84.5	89.8	92.1	97.3
90 „	41.1	69.7	83.6	88.6	91.9	96.7
100 „	39.6	67.9	82.6	87.6	91.5	96.5
150 „	37.9	62.9	79.9	86.0	90.0	95.6
200 „	35.4	57.4	76.8	84.7	89.1	94.7

Kurventafel VI.

Einfluss der Konzentration auf die Einwirkung von Ferrisulfat auf Kaliumjodid.



Die Tabellen und Kurven lassen erkennen, dass zum Zustandekommen der vollständigen Reaktion in neutraler Lösung des Ferrísalzes selbst bei sehr starker Konzentration ein grosser Ueberschuss an Kaliumjodid erforderlich ist, während schon bei mässiger Verdünnung auch bei viel Kaliumjodid die theoretische Menge an freiem Jod nicht mehr erreicht wird.

Inwieweit ein vollständiger Umsatz durch Zufügen von Säuren für die verschiedenen Konzentrationen und wechselnde Mengen von Kaliumjodid erzielt werden kann, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Schlussbetrachtung.

Stellen wir die Ergebnisse vorliegender Arbeit zusammen, so zeigt sich, dass

1. Die Einwirkung von Ferrisulfat auf Kaliumjodid in neutraler Lösung

   a) bei Ueberschuss von Kaliumjodid
   b) „ „ „ Ferrisulfat

   im ähnlichem Sinne verläuft, wie die gegenseitige Einwirkung von Eisenchlorid und Kaliumjodid. Die Untersuchung hat ergeben, dass das Ferrisulfat jedoch unter sonst gleichen Verhältnissen weniger Jod in Freiheit setzt, als das Chlorid, auch verläuft die Reaktion weniger rasch, so dass die den zeitlichen Verlauf darstellenden Kurven weniger steil ansteigen, als bei letzterem.

   Durch Ueberschuss von Kaliumjodid wird auch hier die Jodabscheidung gesteigert und man erhält bei Anwendung von 10 Mol. Kaliumjodid auf 1 Aeq. Ferrisulfat nahezu dieselben Werte, wie bei Anwendung von 6 Mol. Kaliumjodid auf 1 Aeq. Eisenchlorid.

   Ein Ueberschuss von Ferrisulfat auf 1 Mol. Kaliumjodid übt sowohl auf den zeitlichen Verlauf, wie auf die abgeschiedenen Jodmengen zunächst einen weniger fördernden Einfluss aus, als überschüssiges Kaliumjodid. Der Verlauf der Reaktion geht noch langsamer von statten, als beim Eisenchlorid; ein Endzustand wird hier erst bei 48 Stunden erreicht, die Werte bleiben sämtlich unter denen von Eisenchlorid.

   Bei Anwendung genügender Mengen Ferrisulfat kann jedoch die theoretisch mögliche Menge an freiem Jod erhalten werden.

2. Aehnliche Erscheinungen finden wir ferner bei der Einwirkung von Ferrisulfat auf Jodwasserstoff.

   a) beim Ueberschuss von Jodwasserstoff,
   b) „ „ „ Ferrisulfat,

   und sie unterscheiden sich von denen des Chlorids nur dadurch, dass der Einfluss wachsender Mengen Jodwasserstoff zunächst geringer ist, dann aber grösser; auch hier wird bei 15 Mol. Jodwasserstoff die theoretisch mögliche Menge an freiem Jod erzielt.

Der Verlauf mit Ueberschuss von Ferrisulfat gestaltet sich in derselben Weise wie beim Chlorid; ein Unterschied besteht nur darin, dass hier zur Erreichung der theoretischen Menge an freiem Jod 40 Aeq. Ferrisulfat bei einer Zeitdauer von 18 Stunden auf 1 Mol. Jodwasserstoff angewandt werden müssen, während beim Eisenchlorid schon 20 Mol. desselben in derselben Zeit zum gleichen Ziele führen.

3. Die Umkehrbarkeit der Reaktion zwischen Ferrisulfat und Kaliumjodid wurde ebenfalls nachgewiesen, da von den entgegengesetzten Systemen die nämlichen Gleichgewichtszustände erhalten wurden, wie z. B.

   a) $FeSO_4 + KJ + J + K\left(\frac{SO_4}{2}\right) = 67$ Prozent freies Jod der theor. Menge,

   b) $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 2KJ = 67.7$ Proz. fr. Jod der theor. Menge.

4. Es wurde ferner untersucht die Einwirkung von Ferrisulfat auf Kaliumjodid in saurer Lösung und zwar

   a) bei Gegenwart von Salzsäure,

   b) „ „ „ Schwefelsäure.

   a) Bei Anwendung von 1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Kaliumjodid und 1 Aeq. Ferrisulfat verläuft im Anfange die Reaktion etwas langsamer, erreicht aber von 2 Stunden ab bis zum Endzustand sehr nahe dieselben Werte, wie sie mit 1 Mol. Jodwasserstoff und 1 Aeq. Ferrisulfat erhalten wurden; bei Anwendung von 30 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Kaliumjodid aber ergeben sich die gleichen Werte, wie wenn 1 Aeq. Eisenchlorid auf 1 Mol. Kaliumjodid angewandt worden wäre, bei 40 Mol. Salzsäure nahezu die nämlichen Werte, wie bei Anwendung von 1 Aeq. Eisenchlorid auf 1 Mol. Jodwasserstoff.

   b) Bei Anwendung von Schwefelsäure ergeben sich Werte, die jenen von $1Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 1HJ$ sehr nahe kommen.

5. Versuche über die Einwirkung von Ferriacetat auf Kaliumjodid

   a) bei Gegenwart von Salzsäure,

   b) „ „ „ Schwefelsäure,

   ergaben

a) dass bei Anwendung von Salzsäure die Einwirkung nur sehr langsam erfolgt, aber lange fortschreitet, so dass ein Endzustand erst nach Wochen erreicht wird. Ferner zeigte sich, dass im Anfange das Erwärmen wesentlich beschleunigt, bei längerer Dauer der Einwirkung aber dessen Einfluss zurücktritt.

Wir erhalten auf diese Weise Werte, die denen von Eisenchlorid und Kaliumjodid sehr nahe kommen, z. B. geben

$1Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3HCl + 1KJ$ in 1 St. = 37.1 Proz. fr. Jod,
$1FeCl_3 + 1KJ$ „ „ „ = 37.6 „ „ „

b) Versuche mit Schwefelsäure ergaben ähnliche Resultate; die Jodabscheidung nähert sich mit steigendem Gehalte an Schwefelsäure den Werten von Ferrisulfat und Kaliumjodid, bezw. Jodwasserstoff.

Als Ursache der geringen Zunahme an freigewordenem Jod, sowie des im Anfange auftretenden Rückgangs durch Vermehrung der Säure, ist die Bildung von Ferrihydroxyd anzusehen, die sich sowohl äusserlich zu erkennen giebt, als auch analytisch nachgewiesen werden konnte.

6. Bei der **Einwirkung von Jodwasserstoff auf Ferriacetat** findet eine Jodabscheidung statt. Die Zahlenwerte liegen bei Anwendung von 1, 2, 3, 4 Mol. Jodwasserstoff erheblich unter denen von $1FeCl_3 + 1, 2, 3, 4$ HJ, erreichen aber bei Anwendung von 5 bezw. 10 Mol. Jodwasserstoff annähernd die gleiche Höhe.

Auch hier war zu erwarten, dass auf Zusatz von Salzsäure bezw. Schwefelsäure die betreffenden Werte sich denen mit Ferrichlorid bezw. Ferrisulfat nähern würden, was in der That auch eintraf.

7. Der Einfluss der **Konzentration auf die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden** macht sich in der Art geltend, dass mit wachsender Verdünnung die Jodabscheidung abnimmt und schliesslich ganz aufhört. Der Einfluss der Konzentration ist beim Ferrisulfat wie beim Ferrichlorid ein ganz analoger, mit wachsender Verdünnung wird der Prozess verlangsamt, derselbe ist in den ersten Stunden der Hauptsache nach fertig.

Der fördernde Einfluss eines Ueberschusses von Kaliumjodid erhält sich auch bei der Verdünnung in ähnlicher Weise, doch steigen auch hier die Zeitkurven etwas allmählicher an

und der Ueberschuss von Kaliumjodid macht sich zunächst im Endzustand in verdünnten Lösungen weniger geltend, als in konzentrierten.

Zum Schluss wurden noch Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob und wieweit ein Ueberschuss an Jodid durch eine Verminderung des Volums ersetzt werden kann. Es ergab sich, dass in neutraler Lösung des Ferrisalzes selbst bei sehr starker Konzentration noch ein grosser Ueberschuss an Kaliumjodid erforderlich ist, um die dem Eisengehalte entsprechende Jodmenge in Freiheit zu setzen.